

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/024220 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/36**,
C07D 207/20, 413/10, 409/12, 405/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09866

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2002 (04.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 45 772.3 17. September 2001 (17.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEITZ, Thomas**
[DE/DE]; Rietherbach 10 b, 40764 Langenfeld (DE).
FÜSSLEIN, Martin [DE/DE]; Jahnstr. 39-41, 40215
Düsseldorf (DE). **JANSEN, Johannes, Rudolf** [DE/DE];
Knippratherstr. 47, 40789 Monheim (DE). **KRAATZ,**
Udo [DE/DE]; Andreasstr. 22a, 51375 Leverkusen (DE).
ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15,
42799 Leichlingen (DE). **TURBERG, Andreas** [DE/DE];
Sinterstr. 86, 42781 Haan (DE). **HANSEN, Olaf** [DE/DE];
Tannenweg 43, 40764 Langenfeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE**
AG; Legal and Patents, Patents and Licensing, 51368
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

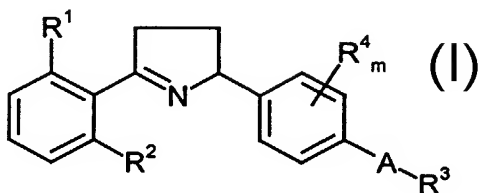
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DELTA 1-PYRROLINES USED AS PESTICIDES

(54) Bezeichnung: DELTA 1-PYRROLINE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to novel Δ^1 -pyrrolines of formula
(I) in which R¹, R², R³, A, R⁴ and m have the meanings as cited in the
description, to a number of methods for producing these substances, to
their use for controlling pests as well as to novel intermediate products
and the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Neue Δ^1 -Pyrroline der Formel (I), in welcher
R¹, R², R³, A, R⁴ und m die in der Beschreibung angegebenen Bedeutun-
gen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren
Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen, sowie neue Zwischen-

produkte und derer Herstellung.

WO 03/024220 A1

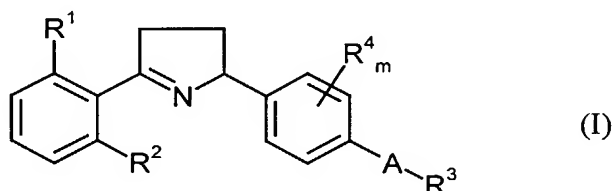
DELTA 1-PYRROLINE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Δ^1 -Pyrroline, mehrere Verfahren zu ihrer
 5 Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Δ^1 -Pyrroline insektizide Eigenschaften besit-
 zen (vgl. WO 00/21958, WO 99/59968, WO 99/59967 und WO 98/22438). Die
 Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber in manchen Fällen zu wünschen übrig.

10

Es wurden nun neue Δ^1 -Pyrroline der Formel (I)



gefunden, in welcher

15

R^1 für Halogen oder Methyl steht,

R^2 für Wasserstoff oder Halogen steht,

20

R^3 für $-N(R^6)-C(=Y)-X-R^7$ steht,

und

25

a) A für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschie-
 den durch R^5 substituiertes Arylen oder 5-gliedriges Heteroarylen mit
 1 bis 3 Heteroatomen, welches 0 bis 3 Stickstoffatome, 0 bis 1 Sauer-
 stoffatom und/oder 0 bis 1 Schwefelatom enthält, oder 6-gliedriges
 Heteroarylen mit 3 Stickstoffatomen oder 6-gliedriges Heteroarylen
 mit 1 Stickstoffatom und 1 bis 2 weiteren Heteroatomen, wovon 0 bis

- 2 Sauerstoffatome und/oder 0 bis 2 Schwefelatome sein können, steht,
und
- 5 Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und
- X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder
- 10 b) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder ver-
schieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazi-
nylen oder Pyridazinylen steht, und
- Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und
- 15 X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder
- c) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder ver-
schieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazi-
nylen oder Pyridazinylen steht, und
- 20 Y für S (Schwefel) steht, und
- X für O (Sauerstoff) steht,
25 oder
- d) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder ver-
schieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazi-
nylen oder Pyridazinylen steht, und
- 30 Y für O (Sauerstoff) steht, und

X für O (Sauerstoff) steht,
und

5 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio stehen,

m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

10 R⁶ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkoxy, Alkylthio, Alkoxyalkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio und/oder Halogenalkoxyalkoxy substituiertes Alkyl oder Alkenyl;

15

für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylcarbonyl und/oder Alkoxycarbonyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, 5- bis 10-gliedriges Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl stehen,

20

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Alkyl substituiertes Alkylen stehen, oder

25

R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls eine weitere Heteroatomgruppierung aus der Reihe -O-, -S- oder -NR⁹- enthalten kann und der gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und/oder Halogenalkylthio substituiert sein kann,

30

und

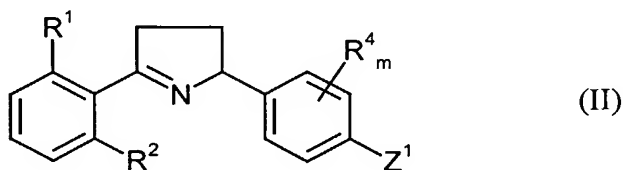
R^9 für Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl steht.

5 Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere, Regioisomere bzw. Konfigurationsisomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomere als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

10

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) herstellen lassen, indem man

A) Δ^1 -Pyrroline der Formel (II)



15

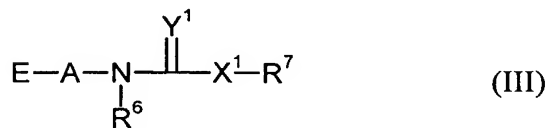
in welcher

R^1 , R^2 , R^4 und m die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

20

Z^1 für Chlor, Brom, Iod, $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ oder $-\text{OSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ steht,

mit (Hetero)cyclen der Formel (III)



25

in welcher

A, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Y¹ für O (Sauerstoff) steht,

X¹ für O (Sauerstoff) oder NR⁸ steht,

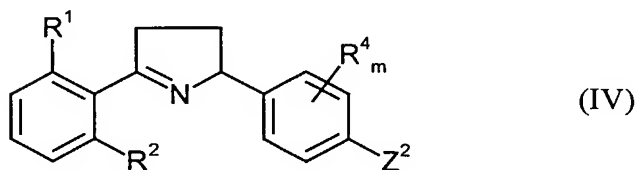
5

E für Chlor, Brom, Iod, -OSO₂CF₃ oder -OSO₂(CF₂)₃CF₃ steht,

in Gegenwart eines Katalysators, in Gegenwart eines Diboronsäureesters und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in
10 Gegenwart eines Verdünnungsmittels in einer Tandem-Reaktion umgesetzt,

oder

B) Δ¹-Pyrroline der Formel (IV)



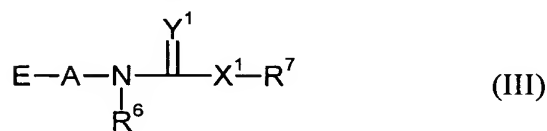
15

in welcher

R¹, R², R⁴ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Z² für -B(OH)₂, (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Di-
20 methyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl, (4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxabori-
nan)-2-yl oder 1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl steht,

mit (Hetero)cyclen der Formel (III)



25

in welcher

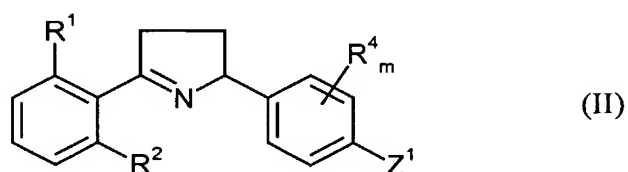
E, A, Y¹, X¹, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
bindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
umsetzt,

5

oder

C) Δ^1 -Pyrroline der Formel (II)

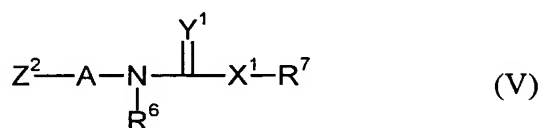


10

in welcher

R¹, R², R⁴, m und Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)



15

in welcher

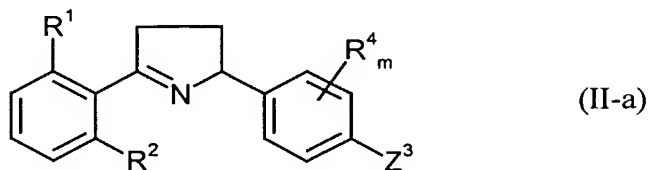
Z², A, Y¹, X¹, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
bindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels um-
setzt,

oder

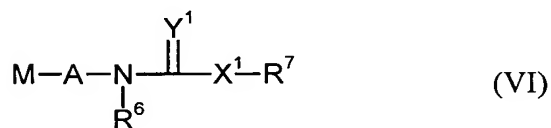
D) Δ^1 -Pyrroline der Formel (II-a)



in welcher

5 R^1 , R^2 , R^4 und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Z^3 für Brom oder Iod steht,
mit metallorganischen Verbindungen der Formel (VI)



10 in welcher

A , Y^1 , X^1 , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

M für $ZnCl$, $Sn(Me)_3$ oder $Sn(n-Bu)_3$ steht,

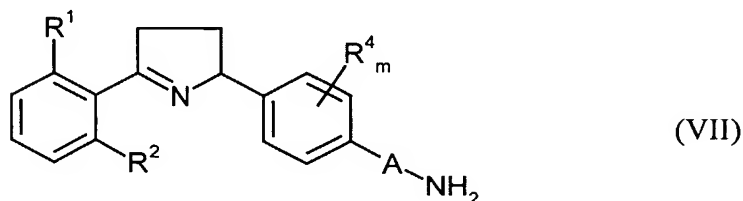
15

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
bindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
umsetzt,

oder

20

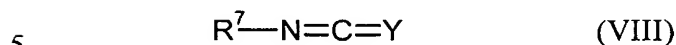
E) Δ^1 -Pyrroline der Formel (VII)



in welcher

R^1 , R^2 , A, R^4 und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder mit einem Iso(thio)cyanat der Formel (VIII)



in welcher

Y und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben

10 oder mit einem (Thio)carbonat der Formel (IX)



in welcher

Y und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

X^2 für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

jeweils gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

20

Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sehr gute insektizide Eigenschaften besitzen und sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz zur Bekämpfung unerwünschter Schädlinge, wie Insekten, verwenden lassen.

25

Die erfindungsgemäßen Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

- R¹ für Fluor, Chlor, Brom oder Methyl steht,
- R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,
- 5 R³ für -N(R⁶)-C(=Y)-X-R⁷ steht,
- und
- a) A für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Arylen (insbesondere Phenylen) oder 5-
- 10 gliedriges Heteroarylen mit 1 bis 3 Heteroatomen, welches 0 bis 3 Stickstoffatome, 0 bis 1 Sauerstoffatom und/oder 0 bis 1 Schwefelatom enthält (insbesondere aus der Reihe Pyrrolylen, Furylen, Thienylen, Pyrazylen, Imidazylen, Triazylen, Thiazylen oder Oxazylen), oder
- 15 6-gliedriges Heteroarylen mit 3 Stickstoffatomen (insbesondere Triazinylen) oder 6-gliedriges Heteroarylen mit 1 Stickstoffatom und 1 bis 2 weiteren Heteroatomen, wovon 0 bis 2 Sauerstoffatome und/oder 0 bis 2 Schwefelatome sein können (insbesondere aus der Reihe Oxazinylen oder Thiazinylen), steht, und
- 20 Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und
- X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
- oder
- 25 b) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und
- 30 X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

oder

5 c) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und

Y für S (Schwefel) steht, und

10 X für O (Sauerstoff) steht,
oder

d) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und

15 Y für O (Sauerstoff) steht, und

X für O (Sauerstoff) steht,
und

20 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkylthio stehen,

25 m für 0, 1, 2 oder 3 steht,

R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,

30 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-

alkyl)amino, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkylthio und/oder C₁-C₁₀-Halogenalkoxy-C₁-C₁₀-alkoxy substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder C₂-C₂₀-Alkenyl;

5

für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkyl-carbonyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₄-alkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, 5- bis 10-gliedriges Heterocyclyl oder Heterocyclyl-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 4 Heteroatomen, welche 0 bis 4 Stickstoffatome, 0 bis 2 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder 0 bis 2 nicht benachbarte Schwefelatome enthalten (insbesondere Tetrazolyl, Furyl, Furfuryl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Thenyl, Benzothienyl, Thiolanyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiazolidinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Triazinyl, Triazolyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl) stehen,

20

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₄-Alkylen stehen, oder

R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls eine weitere Heteroatomgruppierung aus der Reihe -O-, -S- oder -NR⁹- enthalten kann und der gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₆-Halogenalkylthio substituiert sein kann, und

30

R⁹ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

5 R¹ für Fluor, Chlor oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

10 R³ für -N(R⁶)-C(=Y)-X-R⁷ steht,

und

15 a) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Phenylen, Pyrrolylen, Furylen, Thienylen, Pyrazylen, Imidazylen, Triazylen, Thiazylen oder Oxazylen steht, und

Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

20 X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder

b) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und

25 Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder

30

- c) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R^5 substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- 5 Y für S (Schwefel) steht, und
- X für O (Sauerstoff) steht,
oder
- 10 d) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R^5 substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- Y für O (Sauerstoff) steht, und
- 15 X für O (Sauerstoff) steht,
und
- 20 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio; C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- m für 0, 1 oder 2 steht,
- 25 R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
- 30 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)amino, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkylthio, C_1 - C_{10} -Alkoxy- C_1 - C_6 -

alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkylthio und/oder C₁-C₁₀-Halogenalkoxy-C₁-C₆-alkoxy mit jeweils 1 bis 21 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl oder C₂-C₁₆-Alkenyl;

- 5 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylcarbonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-
10 C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Tetrazolyl, Furyl, Furfuryl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Thenyl, Benzothienyl, Thiolanyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiazolidinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpho-
15 linyll, Triazinyl, Triazolyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl stehen,

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₃-Alkylen stehen, oder

- 20 R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls eine weitere Heteroatomgruppierung aus der Reihe -O-, -S- oder -NR⁹- enthalten kann (insbesondere aus der Reihe Piperidino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino, Pyrrolidino, Oxazolidino, Thiazolidino, 4H-1-Oxazinyl, 4H-1-Thiazinyl) und der gegebenenfalls einfach bis
25 vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein kann, und

30

R⁹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ für Fluor oder Chlor steht,

5 R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

R³ für -N(R⁶)-C(=Y)-X-R⁷ steht,

und

10 a) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 1,2-Phenyl-, 1,4-Phenyl-, 2,5-Pyrrolyl-, 2,5-Furyl-, 2,4-Furyl-, 2,5-Thienyl-, 2,4-Thienyl-, 2,5-Thiazyl-, 2,4-Thiazyl-, 2,5-Oxazyl- oder 2,4-Oxazyl- steht, und

15 Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

oder

20 b) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 2,5-Pyridinyl-, 2,5-Pyrimidinyl-, 2,5-Pyrazinyl- oder 3,6-Pyridazinyl- steht, und

Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

25

X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

oder

30 c) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 2,5-Pyridinyl-, 2,5-Pyrimidinyl-, 2,5-Pyrazinyl- oder 3,6-Pyridazinyl- steht, und

- Y für S (Schwefel) steht, und
- X für O (Sauerstoff) steht,
oder
5 d) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrimidinylen, 2,5-Pyrazinylen oder 3,6-Pyridazinylen steht, und
- 10 Y für O (Sauerstoff) steht, und
- X für O (Sauerstoff) steht,
und
- 15 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxy, Trifluorethoxy, Trifluor-
20 methylthio oder Trifluorethylthio stehen,
- m für 0 oder 1 steht,
- 25 R⁶ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl steht,
- 30 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis

21 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₈-Halogenalkoxy-C₁-C₆-alkoxy mit 1 bis 17 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl oder C₂-C₁₀-Alkenyl (insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, die isomeren Pentyle, die isomeren Hexyle);

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylcarbonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopentylethyl, Cyclohexylethyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Tetrazolyl, Furyl, Furfuryl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Thenyl, Benzothienyl, Thiolanyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiazolidinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Triazinyl, Triazolyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl stehen,

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl substituiertes Methylen oder Ethylen stehen, oder

R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe Piperidino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino, Pyrrolidino, Oxazolidino, Thiazolidino, 4H-1-Oxazinyl, 4H-1-Thiazinyl stehen, der gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-

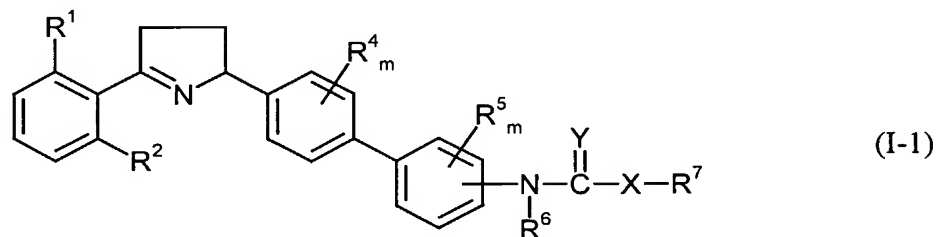
Butylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein kann, wobei der Rest Piperazino am zweiten Stickstoffatom durch R⁹ substituiert ist, und

5

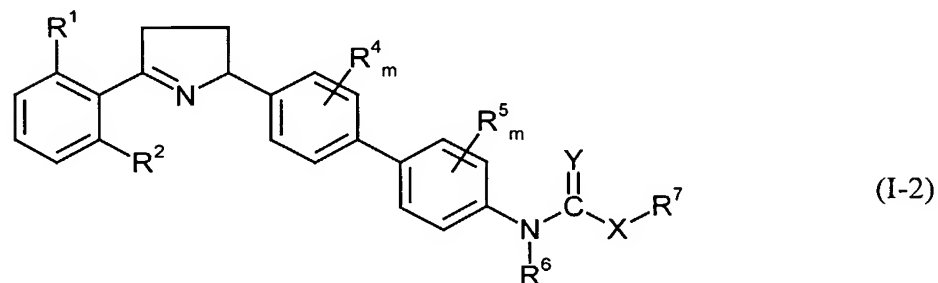
R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Vinyl oder Allyl steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-2)

10



(I-1)



(I-2)

in welchen jeweils

15

a) Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und
X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

und R¹, R², R⁴, R⁵, m, R⁶, R⁷, R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

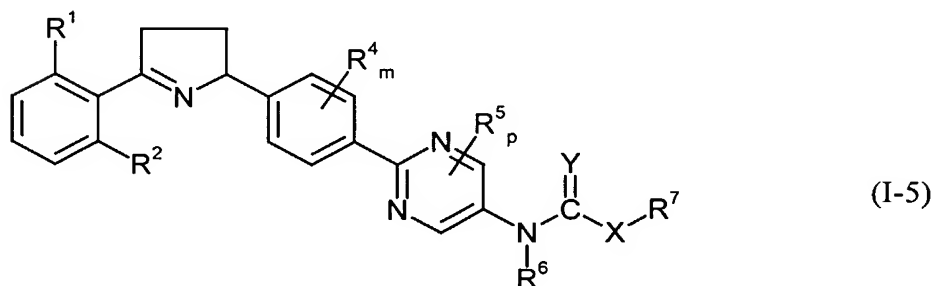
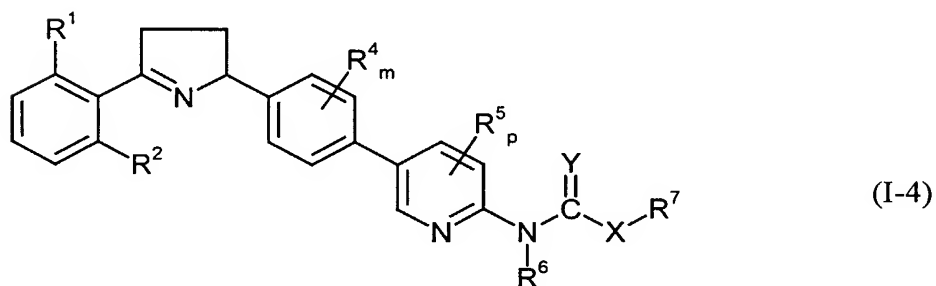
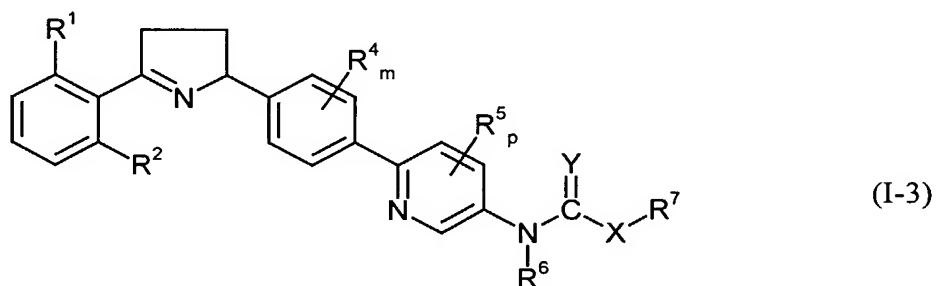
20

In den Formeln (I-1) und (I-2) stehen die Reste R¹, R², R⁴, R⁵, m, R⁶, R⁷, R⁸ jeweils bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)

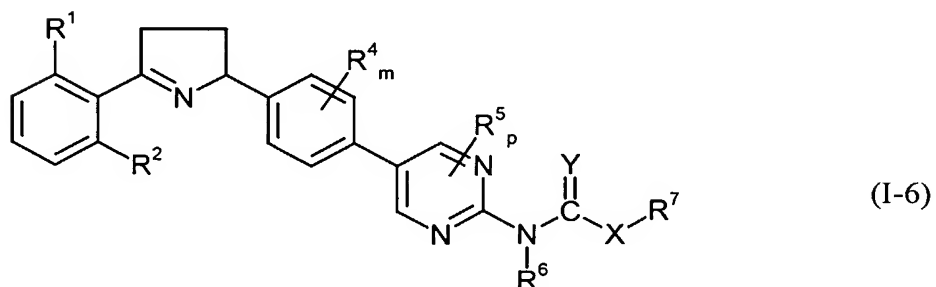
für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. Y und X stehen jeweils bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen die jeweils unter dem entsprechenden Abschnitt „a)“ beschrieben wurden.

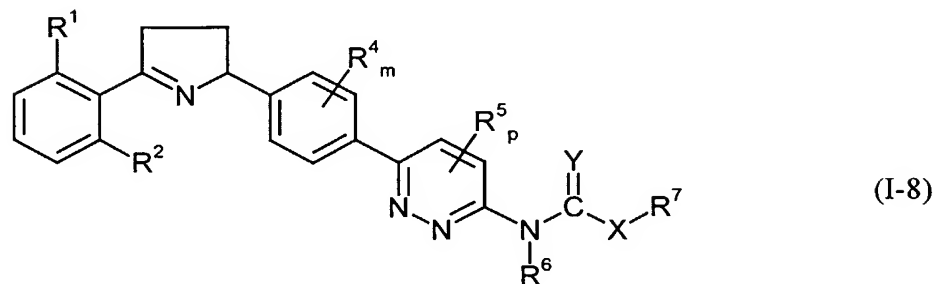
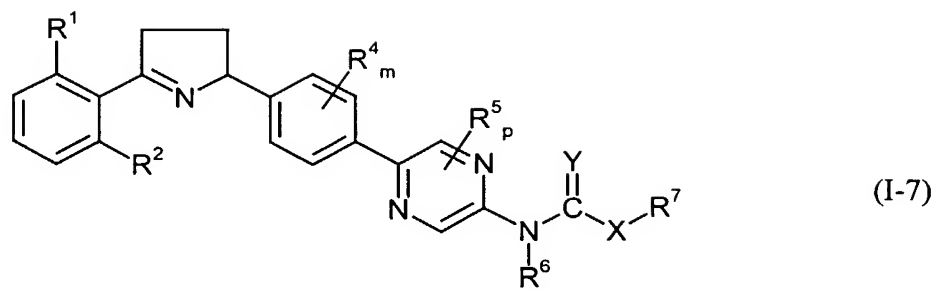
5

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (I-3) bis (I-8)



10





in welchen jeweils

5 p für 0, 1 oder 2 steht,

b) Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

10 X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder

c) Y für S (Schwefel) steht, und

15 X für O (Sauerstoff) steht,
oder

d) Y für O (Sauerstoff) steht, und

20 X für O (Sauerstoff) steht,

und R¹, R², R⁴, R⁵, m, R⁶, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

In den Formeln (I-3) bis (I-8) stehen die Reste R¹, R², R⁴, R⁵, m, R⁶, R⁷, R⁸ jeweils bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. Y und X stehen jeweils bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen die jeweils unter den entsprechenden Abschnitten „b)“, „c)“ und „d)“ beschrieben wurden. p steht bevorzugt für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1, ganz besonders bevorzugt für 0.

10 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher A für Phenylen, bevorzugt 1,4-Phenylen steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher A für Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen, bevorzugt 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrimidinylen, 2,5-Pyrazinylen oder 3,6-Pyridazinylen steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher Y für O (Sauerstoff) steht.

20 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher X für O (Sauerstoff) oder NR⁸, bevorzugt für O (Sauerstoff) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher Y und X jeweils für O (Sauerstoff) stehen.

25 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher Y für O (Sauerstoff) und X für NR⁸ stehen.

30 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher A für Phenylen, bevorzugt 1,4-Phenylen, Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel), bevorzugt O (Sauer-

stoff) und X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸, bevorzugt für O (Sauerstoff) oder NR⁸, besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), stehen.

5 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ und R² jeweils für Fluor stehen.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Methyl und R² für Wasserstoff stehen.

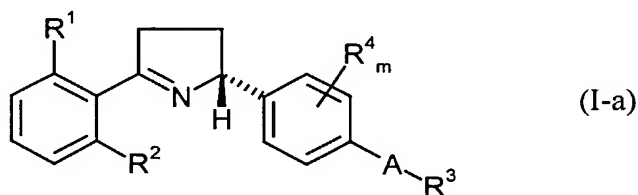
10 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Chlor und R² für Wasserstoff stehen.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Chlor und R² für Fluor stehen.

15

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher R⁶ für Wasserstoff steht.

20 Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-a) mit (R)-Konfiguration in 5-Position des Pyrrolin-Ringes.



in welcher

R¹, R², A, R³, R⁴ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben.

25

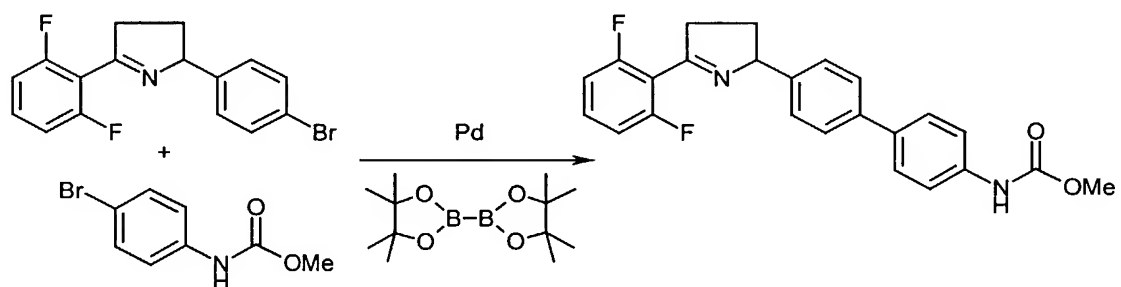
Auch die Verbindungen (I-1) bis (I-8) können entsprechend Formel (I-a) mit R-Konfiguration in 2-Position des 2H-Pyrrols (entspricht 5-Position bei Bezeichnung als Pyrrolin) vorliegen.

Verbindungen der Formel (I-a) erhält man durch übliche Verfahren zur Racemat-spaltung, wie zum Beispiel durch Chromatographie der entsprechenden Racemate an einer chiralen stationären Phase. Es ist möglich, sowohl die racemischen Endprodukte oder racemische Zwischenprodukte auf diese Weise in die beiden Enantiomere zu zerlegen.

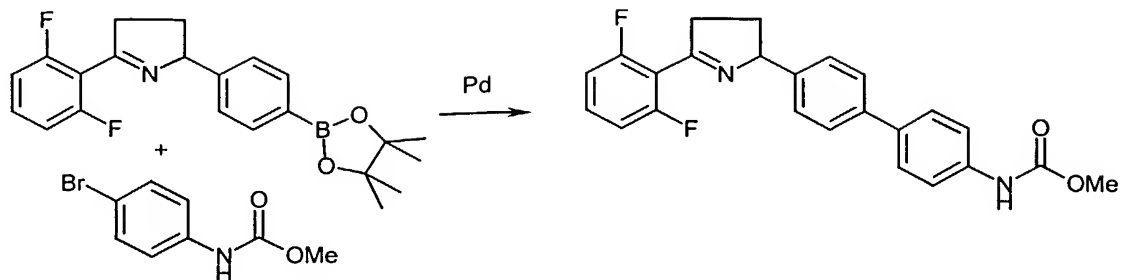
Gesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

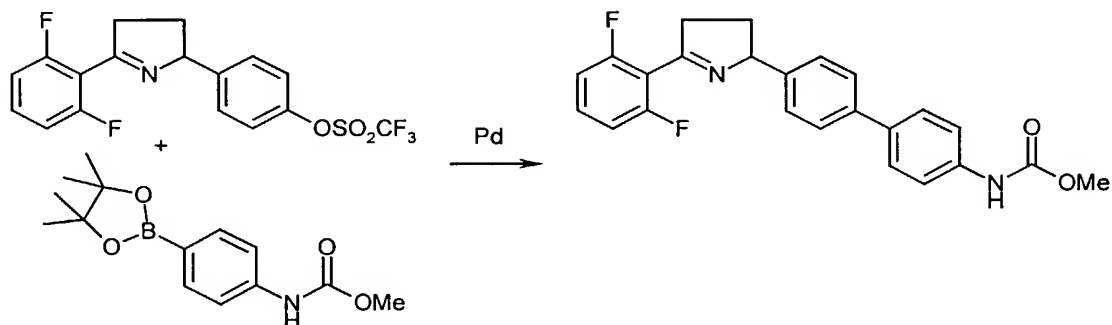
Verwendet man 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-(4-bromphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol, Methyl-4-bromphenylcarbammat und 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan als Ausgangsstoffe sowie einen Palladiumkatalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol und Methyl-4-bromphenylcarbammat als Ausgangsstoffe sowie einen Palladiumkatalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



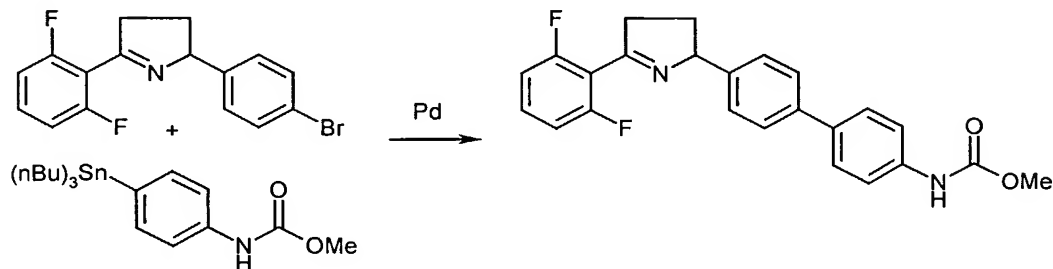
Verwendet man 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-[4-(trifluormethylsulfonyloxy)phenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol und Methyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenylcarbammat als Ausgangsstoffe sowie einen Palladiumkatalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



10

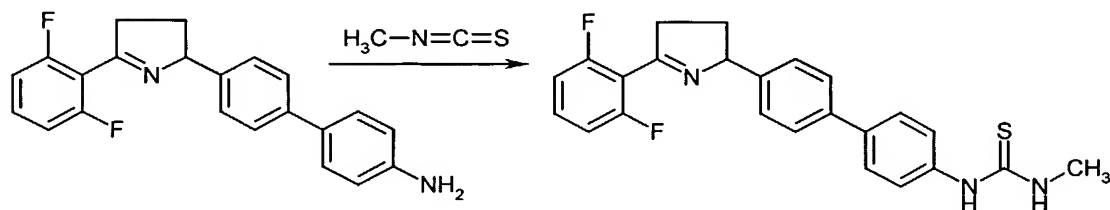
Verwendet man 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-(4-bromophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol und Methyl-4-(tributylstannyl)phenylcarbammat als Ausgangsstoffe sowie einen Palladiumkatalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

15



Verwendet man 4'-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-amin und (Methylimino)(thioxo)methan als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

5



Erläuterung der Verfahren und Zwischenprodukte

10 Verfahren (A)

In einem ersten Reaktionsschritt wird eine Verbindung der Formel (II) mit einem Diboronsäureester in Gegenwart eines Palladium-Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels gekuppelt. Ohne Isolierung des Zwischenprodukts wird in demselben Reaktionsgefäß in einem zweiten Reaktionsschritt eine Verbindung der Formel (III) in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels gekuppelt (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 1997, 38, 3841).

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) kann in zwei Varianten durchgeführt werden. Es kann entweder eine Verbindung der Formel (II) oder eine Verbindung der Formel (III) vorgelegt werden. Verfahren (A) ist als Tandem-Reaktion der nachfolgend beschriebenen Verfahren (B) und (C) anzusehen.

25

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R¹, R², R⁴ und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz beson-

ders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. Z¹ steht bevorzugt für Brom, Iod, -OSO₂CF₃ oder -OSO₂(CF₂)₃CF₃, besonders bevorzugt für Brom, -OSO₂CF₃ oder -OSO₂(CF₂)₃CF₃, ganz besonders bevorzugt für Brom oder -OSO₂CF₃.

Δ¹-Pyrroline der Formel (II) lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 98/22438). Δ¹-Pyrroline der Formel (II) können auch nach einem unten beschriebenen Verfahren erhalten werden.

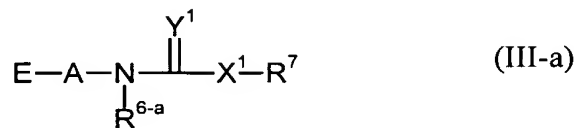
10

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) als Ausgangsstoffe benötigten (Hetero)cyclen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht Y¹ bevorzugt für O (Sauerstoff). X¹ steht bevorzugt für O (Sauerstoff) oder NR⁸. E steht bevorzugt für Brom, Chlor, Iod oder -OSO₂CF₃, besonders bevorzugt für Brom, Chlor oder Iod, ganz besonders bevorzugt für Brom oder Chlor. A, R⁶, R⁷ und R⁸ stehen bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

20

Die (Hetero)cyclen der Formel (III) sind teilweise bekannt.

(Hetero)cyclen der Formel (III-a)



25

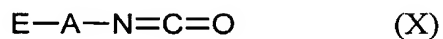
in welcher

E, A, Y¹, X¹ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R^{6-a} für Wasserstoff steht,

lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

5 a) Isocyanate der Formel (X)



in welcher

10 E und A die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Alkoholen bzw. Aminen der Formel (XI)

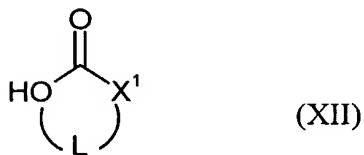


15 in welcher

X¹ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder mit Verbindungen der Formel (XII)

20



in welcher

X¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

25

L für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Alkyl substituiertes Alkylen

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Toluol, Dioxan, Dimethylsulfoxid) umgesetzt.

Die nach Verfahren (a) herstellbaren (Hetero)cyclen sind durch die Formel (III-a) allgemein definiert. In dieser Formel stehen A und R⁷ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. E, Y¹ und X¹ stehen bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (III) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. R^{6-a} steht bevorzugt für Wasserstoff.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Isocyanate sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel steht A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. E steht bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (III) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

Isocyanate der Formel (X) sind bekannt.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Alkohole bzw. Amine durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel steht R⁷ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. X¹ steht bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders

bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (III) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

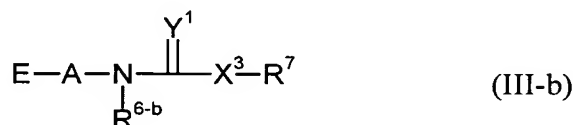
5 Alkohole bzw. Amine der Formel (XI) sind bekannt.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (a) weiterhing als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (XII) allgemein definiert. In dieser Formel steht X^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für
 10 diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (III) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. L steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_2 - C_4 -Alkylen, besonders bevorzugt für
 15 gegebenenfalls einfach bis dreifach durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_2 - C_3 -Alkylen, ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl substituiertes Methylen oder Ethylen.

Verbindungen der Formel (XII) sind bekannt.

20

(Hetero)cyclen der Formel (III-b)



in welcher

25

E, A, Y^1 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X^3 für O (Sauerstoff) steht,

R^{6-b} für Alkyl steht,

lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

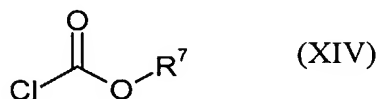
5 b) Amine der Formel (XIII)



in welcher

10 E, A und R^{6-b} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Chlorameisensäureester der Formel (XIV)



15 in welcher

R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

20 in Gegenwart von N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Dichlormethan) umgesetzt (vgl.
Syn. Commun. 1985, 15, 1025-1031).

25 Die nach Verfahren (b) herstellbaren (Hetero)cyclen sind durch die Formel (III-b)
allgemein definiert. In dieser Formel steht A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw.
ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang
mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste
als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. E steht bevorzugt,
besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die
bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der

Formel (III) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. R^{6-b} steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl.

5

Die bei der Durchführung des Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen E und A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen

10 Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. R^{6-b} steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl.

15 Amine der Formel (XIII) sind bekannt.

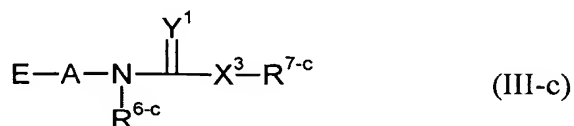
Die bei der Durchführung des Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Chlorameisensäureester sind durch die Formel (XIV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R⁷ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für

20 diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

Chlorameisensäureester der Formel (XIV) sind bekannt.

25

(Hetero)cyclen der Formel (III-c)



in welcher

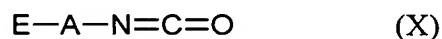
E, A und Y¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X³ für O (Sauerstoff) steht,

- 5 R^{6-c} und R^{7-c} gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Alkyl substituiertes Alkylen stehen,

lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

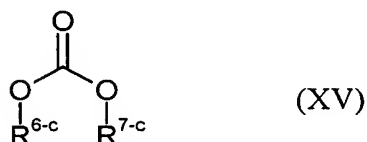
- 10 c) Isocyanate der Formel (X)



in welcher

- 15 E und A die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Dioxolan der Formel (XV)



- 20 in welcher

R^{6-c} und R^{7-c} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels (z.B. Caesiumfluorid)
 25 und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Dimethylsulfoxid) umgesetzt (vgl. JP 2000-2902635).

Die nach Verfahren (c) herstellbaren (Hetero)cyclen sind durch die Formel (III-c) allgemein definiert. In dieser Formel steht A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw.

ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. E steht bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (III) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. R^{6-c} und R^{7-c} stehen gemeinsam bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₄-Alkylen, besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₃-Alkylen, ganz besonders bevorzugt für einfach oder zweifach durch Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl substituiertes Methylen oder Ethylen.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Isocyanate der Formel (X) wurden bereits in Zusammenhang mit der Erläuterung des Verfahrens (a) beschrieben.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Dioxolane sind durch die Formel (XV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^{6-c} und R^{7-c} bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der Stoffe der Formel (III-c) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

Dioxolane der Formel (XV) sind bekannt.

Als Diboronsäureester kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborinan, 4,4,4',4',6,6'-Hexamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborinan oder 2,2'-Bi-1,3,2-benzodioxaborol infrage. Bevorzugt verwendet man 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan, 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborinan oder 4,4,4',4',6,6'-Hexamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborinan, besonders

bevorzugt 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan oder 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborinan, ganz besonders bevorzugt 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan.

- 5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (II) im allgemeinen 1 Mol oder einen leichten Überschuss eines Diboronesters und 1 Mol oder einen leichten Überschuss einer Verbindung der Formel (III), sowie 3 % eines Palladiumkatalysators ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Es kann wahlweise
10 die Verbindung der Formel (II) oder die Verbindung der Formel (III) zuerst vorgelegt werden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird gegebenenfalls nach üblichen Methoden,
15 wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

Verfahren (B)

20

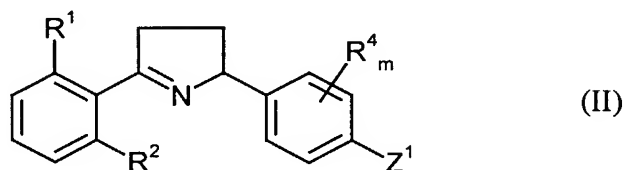
- Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , R^4 und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. Z^2 steht bevorzugt für (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl, (4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl oder 1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl, besonders bevorzugt für (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl oder (4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl, ganz be-
30

sonders bevorzugt für (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl.

Δ^1 -Pyrroline der Formel (IV) lassen sich herstellen, indem man

5

d) Verbindungen der Formel (II)



in welcher

10

R^1 , R^2 , R^4 , m und Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Diboronsäureester in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (vgl. J. Org. Chem. 1995, 60, 7508; Tetrahedron Lett. 1997, 38, 3447).

15

Geeignete Diboronsäureester zur Durchführung des Verfahrens (d) sind bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) bereits genannt worden.

20

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) als Ausgangsstoffe benötigten Heterocyclen der Formel (III) wurden bereits oben bei der Beschreibung des Verfahrens (A) beschrieben.

25

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (V) im allgemeinen 1 Mol oder einen leichten Überschuss an einer Verbindung der Formel (III) ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach

üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch in Essigsäureethylester aufnimmt und die organische Phase mit Wasser wäscht, über Natriumsulfat trocknet, filtriert und einengt. Der Rückstand wird gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Um-

5 kristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

Verfahren (C)

10 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline der Formel (II) wurden bereits bei der Beschreibung des Verfahrens (A) beschrieben.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) als Ausgangsstoffe

15 benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel steht Y^1 bevorzugt für O (Sauerstoff). X^1 steht bevorzugt für O (Sauerstoff) oder NR^8 . Z^2 steht bevorzugt für (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl, (4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl oder 1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl, besonders bevorzugt für (4,4,5,5-Tetramethyl-

20 1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl oder (4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl, ganz besonders bevorzugt für (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl. A , R^6 , R^7 und R^8 stehen bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders

25 bevorzugt etc. genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (V) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (II) im allgemeinen 1 Mol oder einen leichten Überschuss einer Verbindung der Formel (V) ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch in Essigsäureethylester aufnimmt und die organische Phase mit Wasser wäscht, über Natriumsulfat trocknet, filtriert und einengt. Der Rückstand wird gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

10

Verfahren (D)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (II-a) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , R^4 und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. Z^3 steht bevorzugt für Brom oder Iod.

20

Δ^1 -Pyrroline der Formel (II-a) lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 98/22438).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) als Ausgangsstoffe benötigten organometallischen Verbindungen sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel steht Y^1 bevorzugt für O (Sauerstoff). X^1 steht bevorzugt für O (Sauerstoff) oder NR^8 . M steht bevorzugt für $ZnCl$, $Sn(Me)_3$ oder $Sn(n-Bu)_3$. A , R^6 , R^7 und R^8 stehen bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

30

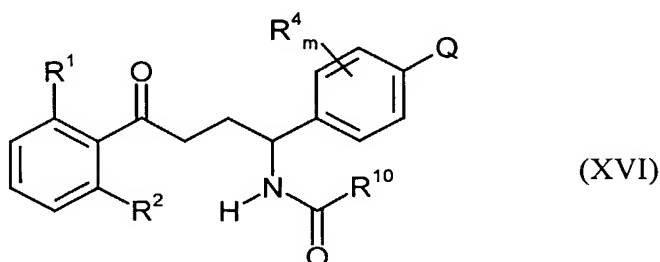
Organometallische Verbindungen der Formel (VI) sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Es ist z.B. möglich, Verbindungen der Formel (VI) aus den entsprechenden Verbindungen der Formel (III), in welchen X für $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ steht, in situ herzustellen (vgl. Tetrahedron Lett. 1995, 36, 9085).

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (II-a) im allgemeinen 1 Mol oder einen leichten Überschuss einer Verbindung der Formel (VI) ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch in Essigsäureethylester aufnimmt und die organische Phase mit Wasser wäscht, über Natriumsulfat trocknet, filtriert und einengt. Der Rückstand wird gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

Herstellung von Ausgangsstoffen für die Verfahren (A), (B), (C) und (D)

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B), (C) und (D) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline der Formeln (II), (IV) und (II-a) lassen sich auch herstellen, indem man

e) Amide der Formel (XVI)



in welcher

Q für Z^1 , Z^2 oder Z^3 steht,

5 R^{10} für Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R^1 , R^2 , R^4 , m, Z^1 , Z^2 und Z^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

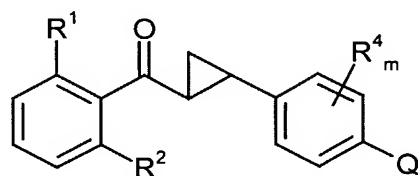
10 mit einem N-Entacylierungsmittel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Amide sind durch die Formel (XVI) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , R^4 und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen
 15 Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. Q steht für Z^1 , Z^2 oder Z^3 bzw. für die bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bedeutungen dieser Reste, die bereits oben beschrieben wurden. R^{10} steht bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Phenyl oder
 20 Benzyl, ganz besonders bevorzugt Methyl, Phenyl oder Benzyl.

Die zur Durchführung des Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Amide der Formel (XVI) lassen sich herstellen, indem man

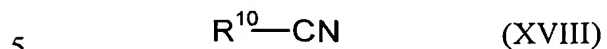
25

f) Cyclopropane der Formel (XVII)



(XVII)

in welcher R^1 , R^2 , R^4 , m und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Nitrilen der Formel (XVIII)



in welcher R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen hat,

und einer Protonsäure oder Trimethylsilyltetrafluorborat umgesetzt.

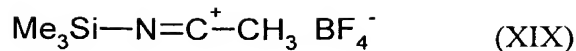
10 Die bei der Durchführung des Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Cyclopropane sind durch die Formel (XVII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , R^4 und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden. Q steht

15 für Z^1 , Z^2 oder Z^3 bzw. für die bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bedeutungen dieser Reste, die bereits oben beschrieben wurden.

20 Die bei der Durchführung des Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Nitrile sind durch die Formel (XVIII) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^{10} steht bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Phenyl oder Benzyl, ganz besonders bevorzugt Methyl, Phenyl oder Benzyl.

25 Als Protonsäuren kommen bei der Durchführung des Verfahrens (f) alle üblicherweise für diesen Zweck einsetzbaren Säuren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar ist Schwefelsäure.

30 Als Trimethylsilyltetrafluorborat kommt bei der Durchführung des Verfahrens (f) die Verbindung der Formel (XIX)



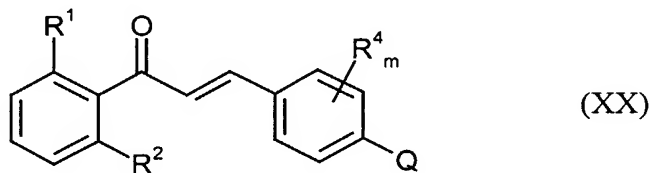
in Betracht. Das Reagenz der Formel (XIX) ist bekannt (vgl. Tetrahedron Lett. 1984, 25, 577-578).

5

Die Reaktionstemperaturen zur Durchführung des Verfahrens (f) können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+60^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen -10°C und 30°C .

10 Die zur Durchführung des Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Cyclopropane der Formel (XVII) lassen sich herstellen, indem man

g) Chalcone der Formel (XX)



15

in welcher

R^1 , R^2 , R^4 , m und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 mit einem Trialkylsulfoxoniumylid in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Chalcone sind durch die Formel (XX) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , R^4 und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden. Q steht für Z^1 , Z^2 oder

25

Z³ bzw. für die bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bedeutungen dieser Reste, die bereits oben beschrieben wurden.

5 Als Trialkylsulfoxoniumylid wird bei der Durchführung des Verfahrens (g) bevorzugt Trimethylsulfoxoniumylid eingesetzt.

Als Basen können bei der Durchführung des Verfahrens (g) Alkalimetall-hydride, -alkoholate und -hydroxide eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydrid, Kalium-2-methyl-2-propanolat, Natriummethanolat oder Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydrid.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (g) Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Toluol oder Diethylenglykol, sowie Gemische davon, in Frage. Vorzugsweise verwendet man Dimethylsulfoxid (vgl. 15 Tetrahedron Asymmetry 1998, 9, 1035).

Die Reaktionstemperaturen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 60°C, 20 besonders bevorzugt zwischen 20°C und 40°C.

Die zur Durchführung des Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Chalcone der Formel (XX) sind bekannt.

25 Bei der Durchführung des Verfahrens (e) werden zur N-Entacylierung der Amide der Formel (XVI) bei der Umsetzung zu Pyrrolinen der Formeln (II), (IV), und (II-a) Protonsäuren (vgl. J. Org. Chem. 1978, 43, 4593), anorganische Basen (vgl. J. Chem. Soc. 1964, 4142), Hydrazine (vgl. J. Org. Chem. 1978, 43, 3711) oder Biotransformationen mit Enzymen (vgl. Appl. Microbiol. Biotechnol. 1997, 47, 650) 30 verwendet. Andere übliche Verfahren zur Entacylierung von Amidon sind

beschrieben bei T. W. Greene, P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis (Ed. 3, New York, Wiley 1999, S. 553-555).

5 Als N-Entacylierungsmittel werden bevorzugt Protonsäuren oder organische Säuren, besonders bevorzugt wässrige Salzsäure, wässrige Bromwasserstoffsäure oder Tri-fluoressigsäure, ganz besonders bevorzugt wässrige Salzsäure; bevorzugt anorgani-sche Basen, besonders bevorzugt Bariumhydroxid [Ba(OH)₂] und Natriumhydroxid (NaOH) und bevorzugt Biotransformationen, besonders bevorzugt unter Einsatz von Acylasen, verwendet.

10

Bei der N-Entacylierung mittels Biotransformationen erhält man die Verbindungen der Formeln (II), (IV), und (II-a) mit einer der beiden Enantiomeren im Überschuss.

15 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (e) Wasser oder Alkohole und Gemische von diesen in Betracht. Bevorzugt verwendet man Wasser, Methanol oder Ethanol oder Gemische aus zwei oder drei dieser drei Verdünnungsmittel.

20 Die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des Verfahrens (e) können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 60°C und 140°C, besonders bevorzugt zwischen 80°C und 120°C. Wird die N-Entacylierung enzymatisch unter Einsatz von Acylasen durchgeführt, arbeitet man im allgemeinen zwischen 20°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C.

25

Bei der Durchführung des Verfahrens (e) setzt man im allgemeinen auf 1 Volumen-anteil einer 10%-igen (w/v) alkoholischen Lösung an Amid der Formel (XVI) 2 Volumenanteile einer Protonsäure ein. Es können aber auch andere Verhältnisse der Reaktionskomponenten gewählt werden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen
30 Methoden. Im allgemeinen geht man in der Weise vor, dass man mit Natronlauge

neutralisiert und anschließend mit Essigsäureethylester extrahiert, die organische Phase trocknet, filtriert und einengt.

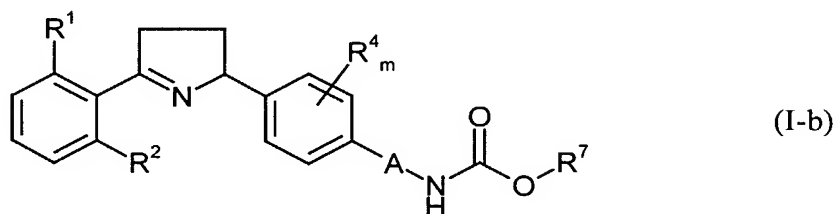
5 Verfahren (E)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , A, R^4 und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

Δ^1 -Pyrroline der Formel (VII) sind neu. Sie lassen sich herstellen, indem man

15

h) Δ^1 -Pyrroline der Formel (I-b)



in welcher

20

R^1 , R^2 , A, R^4 , m und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

mit einer Mineralsäure (z.B. Salzsäure, Schwefelsäure) oder einer Base (z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Wasser oder Gemische aus diesen) umgesetzt.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline der Formel (I-b) sind eine Untergruppe der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I). In der Formel (I-b) stehen R^1 , R^2 , A, R^4 , m und R^7 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I-b) können nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B), (C) oder (D) hergestellt werden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) als Ausgangsstoffe benötigten Iso(thio)cyanate sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen Y und R^7 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

Iso(thio)cyanate der Formel (VIII) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

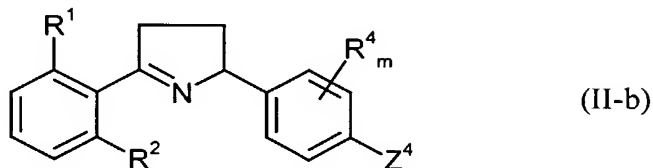
Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) als Ausgangsstoffe benötigten (Thio)carbonate sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel stehen Y und R^7 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden. X^2 steht bevorzugt für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel).

(Thio)carbonate der Formel (IX) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (VII) im allgemeinen 1 Mol oder einen leichten Überschuss einer Verbindung der Formel (VIII) bzw. 1 Mol oder einen leichten Überschuss einer Verbindung der Formel (IX) ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch in Essigsäureethylester aufnimmt und die organische Phase mit Wasser wäscht, über Natriumsulfat trocknet, filtriert und einengt. Der Rückstand wird gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

Chirale Verbindungen der Formel (I-a)

Zur Herstellung chiraler Verbindungen der Formel (I-a) können beispielsweise Δ^1 -Pyrroline der Formel (II-b)



in welcher

R^1 , R^2 , R^4 und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Z^4 für Chlor, Brom oder Iod steht,

einer Racematspaltung unterzogen werden. Dabei arbeitet man beispielsweise nach Methoden der präparativen Chromatographie, vorzugsweise nach der Methode der High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Dabei wird eine chirale stationäre Kieselgelphase verwendet. Als besonders geeignet für die Trennung der Verbin-

dungen der Formel (II-b) in die beiden Enantiomere hat sich ein mit Tris(3,5-dimethylphenylcarbamat)-cellulose modifiziertes Kieselgel erwiesen. Dieses Trennmaterial ist kommerziell erhältlich. Es ist aber auch möglich, andere stationäre Phasen zu verwenden. Als Eluenten kommen alle üblichen inerten, organischen Solventien sowie Gemische von diesen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan; Dichlormethan, Chloroform; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol; Nitrile, wie Acetonitril; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester. Besonders bevorzugt verwendet man aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan oder Heptan, und Alkohole, wie Methanol oder Propanol, ganz besonders bevorzugt n-Heptan und Isopropanol bzw. Gemische von diesen. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Die auf diesem Wege erhaltenen (R)-konfigurierten Enantiomere werden dann als Ausgangsstoffe für die Verfahren (A), (C) oder (D) eingesetzt.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B), (C) und (D) setzt man jeweils einen Palladium-Katalysator ein, der wiederum mit oder ohne Zusatz von weiteren Liganden verwendet werden kann. Vorzugsweise verwendet man als Katalysator $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ [dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ [dba = Dibenzylidenaceton] oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, besonders bevorzugt $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, ganz besonders bevorzugt $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ oder $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Als Liganden kommen Triarylphosphine, Trialkylphosphine oder Arsine in Frage. Vorzugsweise verwendet man dppf , PPh_3 , $\text{P}(\text{t-Bu})_3$, Pcy_3 oder AsPh_3 , besonders bevorzugt dppf .

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) jeweils alle üblichen inerten, organischen Solventien in

Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfone, wie Sulfolan. Besonders bevorzugt verwendet man Aceton, Dimethoxyethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Ethanol, Toluol oder gegebenenfalls Gemische dieser genannten Verdünnungsmittel mit Wasser.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (D) und (E) jeweils alle üblichen inerten, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol. Besonders bevorzugt verwendet man bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) Dioxan, Tetrahydrofuran oder Toluol.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B), (C) und (D) jeweils alle für derartige Reaktionen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie

Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Alkalimetallfluoride, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Es ist jedoch auch möglich, ohne zusätzliches Säurebindemittel zu arbeiten, oder die Aminkomponente in einem Überschuss einzusetzen, so dass sie gleichzeitig als Säurebindemittel fungiert. Besonders bevorzugt verwendet man Bariumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Trikaliumphosphat, Caesiumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumacetat, Triethylamin, Kalium-tert-butanolat, Caesiumfluorid oder Kaliumfluorid.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) jeweils alle für derartige Reaktionen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Es ist jedoch auch möglich, ohne zusätzliches Säurebindemittel zu arbeiten.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) jeweils in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 60°C und 100°C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) jeweils in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) jeweils in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 50°C.

5

Bei der Durchführung aller erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, jeweils unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

- 10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen
- 15 normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

- 20 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

- 25 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

- 30 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

- 5 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,
10 *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*,
15 *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta*
20 *nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*,
25 *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,
30 *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp.,

Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

- 5 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
- 10 Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

- Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,
- 15 Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

- Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp.,
- 20 Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere
- 25 durch eine hervorragende Wirkung gegen Raupen, Käferlarven, Spinnmilben, Blattläuse und Minierfliegen aus.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen
- 30

sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

5 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser
10 Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte
15 und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder
20 Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-
5 erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-
10 naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon,
15 stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden,
20 Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate
25 aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln;

als Emulgie- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht-ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Poly-
30 oxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate;

als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, 20 Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

25 Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos,

30 Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

- Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
- 5 Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
- 10 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis,
- 15 Furmecyclox, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid,
- 20 Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,
- 25 Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, PIPeralin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil,
- 30 Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB),

- Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,
 Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl,
 Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,
 5 Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
 Uniconazol,
 Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
 Dagger G, OK-8705, OK-8801,
 10 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
 triazol-1-ethanol,
 15 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 (E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-
 isopropylester
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
 20 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 25 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropanecarboxamid,
 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
 30 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

- 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
5 2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
10 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
15 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
20 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
25 Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
30 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

- N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 5 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 10 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiaazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

Bakterizide:

- 15 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
 Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-
 lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

- 20 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
 Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
 Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,
 Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,
 25 Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,
 Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos,
 Butocarboxim, Butylpyridaben,
 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,
 Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,
 30 Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin,

- Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthuiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, 5 Docusat-sodium, Dofenapyn, Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftthora spp., Eprinomectin, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, 10 Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Fura-thiocarb, Granuloseviren 15 Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kernpolyederviren Lambda-cyhalothrin, Lufenuron Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, 20 Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos, Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, 25 Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, 30 Ribavirin Salithion, Sebufos, Selamectin, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

- Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,
 Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thetacyper-
 methrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate,
 Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Tri-
 5 azamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Tri-
 methacarb,
 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
 YI 5302
 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos
 10 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-
 furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat
 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-
 imin
 15 2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 3-Methylphenyl-propylcarbamate
 20 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
 3(2H)-pyridazinon
 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-
 pyridazinon
 25 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorophenyl)-3(2H)-pyridazinon
 Bacillus thuringiensis strain EG-2348
 Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
 Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorophenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-
 ester
 30 [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-
1-carboxamid
5 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin
N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

- 10 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in
ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen be-
15 reiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten
sind Verbindungen, durch die die Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ge-
steigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwen-
20 dungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der
Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise
zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen
25 Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirk-
stoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine
gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

10

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch über additive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungs- wert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

25

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder

30

gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente

(konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp.,

Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

5 Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

10 Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp..

15 Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

20 Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

25 Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen die Entwicklungsstadien von Zecken wie zum Beispiel Amblyomma hebraeum, gegen parasitierende Fliegen wie zum Beispiel gegen Lucilia cuprina, gegen Flöhe wie zum Beispiel Ctenocephalides felis

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

10

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

20

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

25

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

30

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpinii, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, 5 Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucinus, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

10 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme 15 darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

20 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

25

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

30 Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und

-türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten
5 oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens
10 einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

15 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge
20 kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

25 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische

organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

5 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz
10 bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

15 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

20 Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis
25 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen.
30 Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

5

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

10

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflussskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

15

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

20

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnschlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnschlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnsfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und

25

30

Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

10 Algizide wie
2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

15 Fungizide wie
Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluanid und Azole wie
Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

20 Molluskizide wie
Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;
oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie
4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze
25 von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

- 5 Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten des weiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, **1973** beschrieben.

- 10 Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

- Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

- 20 Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

- 30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in ge-

- geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie
- 5 gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:
- Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.
- Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*,
- 10 *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.
- Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.
- Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.
- Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
- 15 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..
- Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..
- Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.
- Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.
- 20 Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- 25 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticuliterme* spp.
- Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.
- 30 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosoma pluvialis*,

Culex quinquefasciatus, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

5 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

10 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

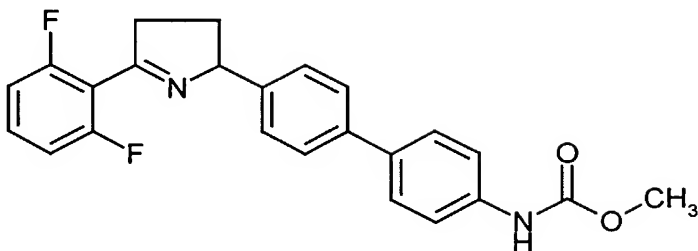
Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

15 Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen Insektizidklassen.

20 Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw.
25 passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

30

Herstellungsbeispiele**Beispiel 1**

5

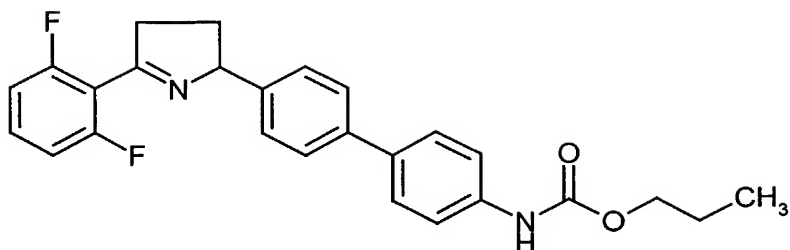
5-(2,6-Difluorphenyl)-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol (0.96 g, 2.50 mmol) wird in 10 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst. Man gibt nacheinander Methyl-4-bromphenylcarbamate (III-1) (0.69 g, 3.00 mmol), PdCl₂[dppf] (0.05 g, 0.07 mmol) und 3.75 ml Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zu und rührt anschließend 16 h bei 80°C. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, extrahiert mit Wasser/Essigsäureethylester, trennt die organische Phase ab, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und engt unter vermindertem Druck ein. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 91:9 → 80:20, jeweils v/v) aufgereinigt.

15

Man erhält 0.35 g (32% d. Th.) an Methyl-4'-[5-(2,6-difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-yl-carbamate.

20

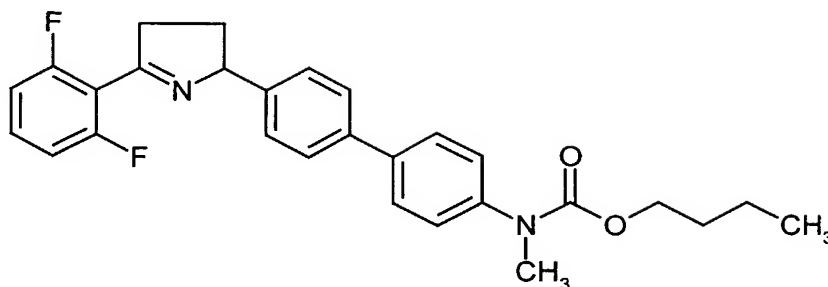
HPLC: Log P (pH 2.3) = 2.31 (Reinheit: 93 %)
 Log P (pH 7.5) = 3.52

Beispiel 2

- 5 5-(2,6-Difluorophenyl)-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol (0.96 g, 2.50 mmol) und n-Propyl-4-bromphenylcarbamate (III-2) (0.77 g, 3.00 mmol) werden in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Man gibt nacheinander $\text{PdCl}_2[\text{dppf}]$ (0.05 g, 0.07 mmol) und 3.75 ml Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zu und rührt anschließend 16 h bei 80°C. Man lässt auf Raumtemperatur
- 10 abkühlen, extrahiert mit Wasser/Essigsäureethylester, trennt die organische Phase ab, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und engt unter vermindertem Druck ein. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 20:1 → 6:1 → 2:1, jeweils v/v) aufgereinigt.
- 15 Man erhält 0.28 g (25% d. Th.) an n-Propyl-4'-[5-(2,6-difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-yl-carbamate.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.02 (Reinheit: 98 %)

Log P (pH 7.5) = 4.24

Beispiel 3

5 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol (0.96 g, 2.50 mmol)) wird in 20 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst. Man gibt nacheinander n-Butyl-4-bromphenyl(methyl)carbamate (III-3) (0.86 g, 3.00 mmol), PdCl₂[dppf] (0.05 g, 0.07 mmol) und 3.75 ml Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zu und rührt anschließend 16 h bei 90°C. Man lässt auf Raumtempera-

10 tur abkühlen und engt das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 10:1 → 6:1, jeweils v/v) aufgereinigt.

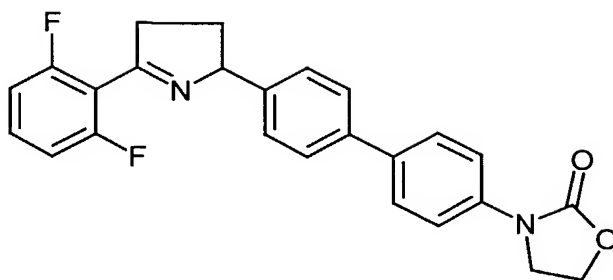
15

Man erhält 0.48 g (41% d. Th.) an n-Butyl-4'-[5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-yl(methyl)carbamate.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.76 (Reinheit: 98 %)

20

Log P (pH 7.5) = 4.92

Beispiel 4

5 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol (0.96 g, 2.50 mmol) wird in 20 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst. Man gibt nacheinander 3-(4-Bromphenyl)-1,3-oxazolidin-2-on (III-4) (0.73 g, 3.00 mmol), PdCl₂[dppf] (0.05 g, 0.07 mmol) und 3.75 ml Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zu und rührt anschließend 16 h bei 90°C. Man lässt auf Raumtemperatur ab-

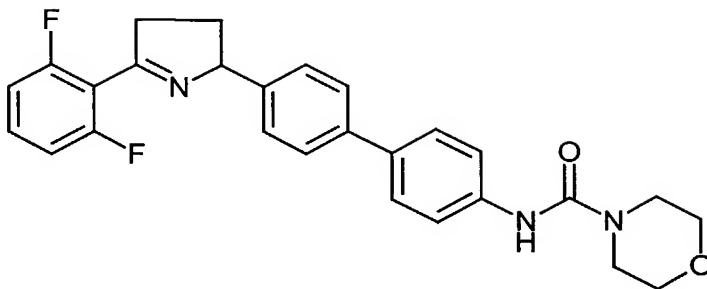
10 kühlen, gibt Wasser zu und saugt den ausfallenden Niederschlag ab. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Aceton 20:1 → 10:1, jeweils v/v) aufgereinigt.

Man erhält 0.75 g (66% d. Th.) an 3-{4'-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-yl}-1,3-oxazolidin-2-on.

15

HPLC: Log P (pH 2.3) = 2.13 (Reinheit: 92 %)

Log P (pH 7.5) = 3.28

Beispiel 5

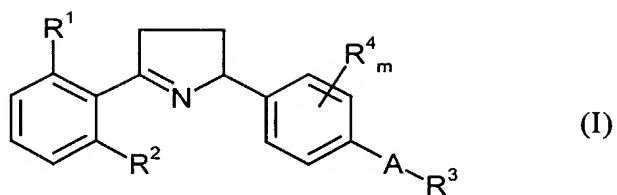
- 5 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol (0.96 g, 2.50 mmol) und N-(4-Bromphenyl)-4-morpholin-carboxamid (III-5) (0.86 g, 3.00 mmol) werden in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Man gibt nacheinander $\text{PdCl}_2[\text{dppf}]$ (0.05 g, 0.07 mmol) und 3.75 ml Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zu und rührt anschließend 16 h bei 80°C. Man lässt
- 10 auf Raumtemperatur abkühlen, extrahiert mit Wasser/Essigsäureethylester, trennt die organische Phase ab, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und engt unter vermindertem Druck ein. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1 \rightarrow 1:1, jeweils v/v) aufgereinigt.
- 15 Man erhält 0.35 g (30% d. Th.) an N-{4'-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-yl}-4-morpholincarboxamid.

HPLC: $\text{Log P (pH 2.3)} = 1.87$ (Reinheit: 100 %)
 $\text{Log P (pH 7.5)} = 2.96$

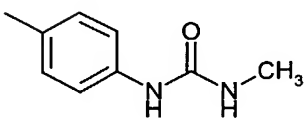
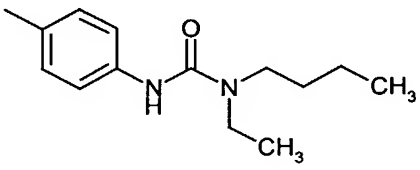
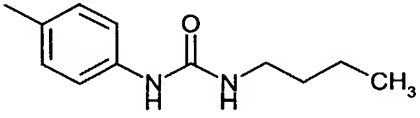
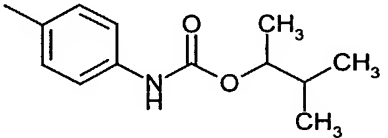
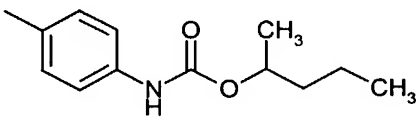
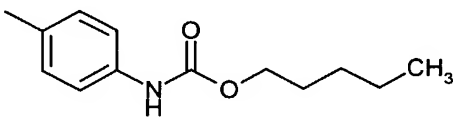
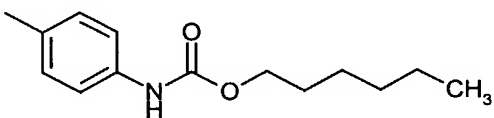
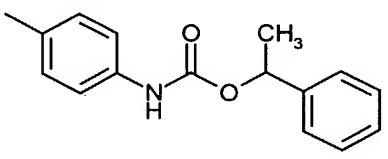
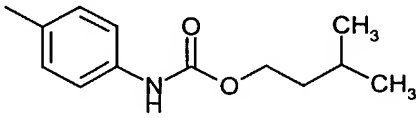
20

Analog den vorstehenden Beispielen 1 bis 5 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten.

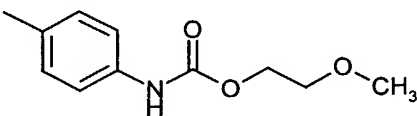
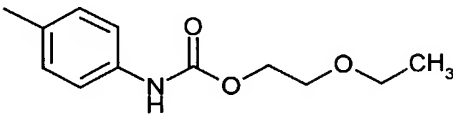
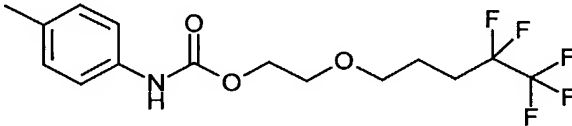
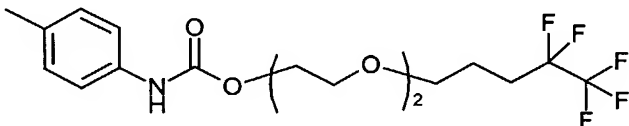
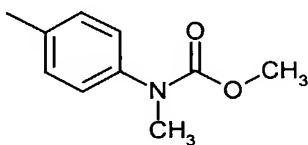
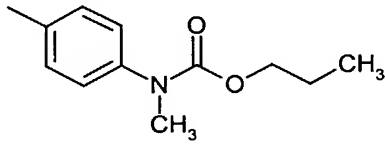
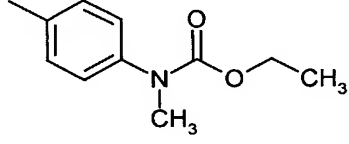
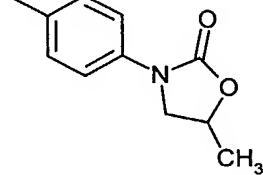
25

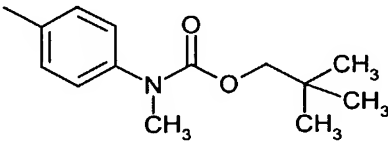
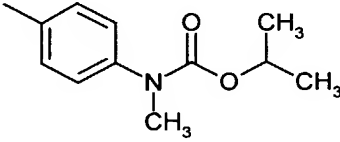
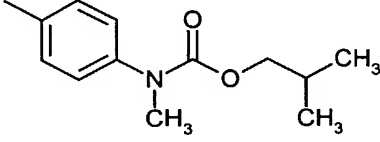
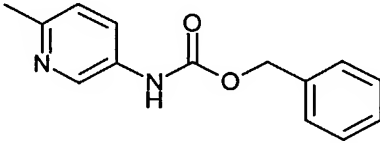


Nr.	R ¹	R ²	R ⁴ _m	-A-R ³	Log P
6	F	F	—		2.62a) 3.85b)
7	F	F	—		3.00a) 4.19b)
8	F	F	—		3.32a) 4.54b)
9	F	F	—		3.44a) 4.60b)
10	F	F	—		3.88a) 1.68b)
11	F	F	—		2.11a)
12	F	F	—		2.53a) 3.71b)

Nr.	R ¹	R ²	R ⁴ _m	-A-R ³	Log P
13	F	F	—		1.71a) 2.78b)
14	F	F	—		3.18a) 4.36b)
15	F	F	—		2.48a) 3.47b)
16	F	F	—		3.82a) 4.77b)
17	F	F	—		4.82b)
18	F	F	—		3.87a) 4.89b)
19	F	F	—		4.46a) 5.26b)
20	F	F	—		3.63a)
21	F	F	—		3.72a)

Nr.	R ¹	R ²	R ⁴ _m	-A-R ³	Log P
22	F	F	—		2.71a) 3.98b)
23	F	F	—		3.76a)
24	F	F	—		3.76a)
25	F	F	—		3.62a) 4.64b)
26	F	F	—		3.01a) 4.10b)
27	F	F	—		3.28a) 4.36b)
28	F	F	—		5.13a) 5.97b)
29	F	F	—		1.74a) 5.52b)
30	F	F	—		1.37a)

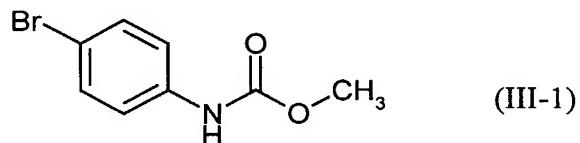
Nr.	R ¹	R ²	R ⁴ _m	-A-R ³	Log P
31	F	F	—		2.24a) 3.45b)
32	F	F	—		2.52a) 3.75b)
33	F	F	—		3.82a)
34	F	F	—		3.70a) 4.73b)
35	F	F	—		2.58a) 3.79b)
36	F	F	—		3.32a) 4.52b)
37	F	F	—		2.92a) 4.16b)
38	F	F	—		2.40a)

Nr.	R ¹	R ²	R ⁴ _m	-A-R ³	Log P
39	F	F	—		4.11a) 5.19b)
40	F	F	—		3.30a) 4.50b)
41	F	F	—		3.79a) 4.89b)
42	F	F	—		2.54a) 3.88b)

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (III)

5

Beispiel (III-1)

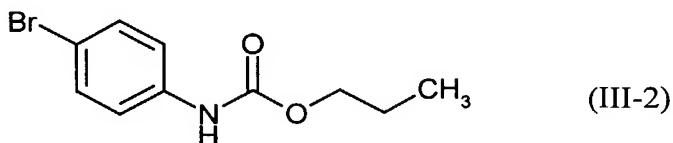


- 10 Zu 1 ml Methanol und 20 ml Toluol tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 4-Bromphenylisocyanat (3.26 g, 16.46 mmol) in 15 ml Toluol zu und rührt für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur nach. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1, v/v) aufgereinigt.

Man erhält 3.65 g (88% d. Th.) an Methyl-4-bromphenylcarbammat.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 2.27 (Reinheit: 92 %)

5 Beispiel (III-2)

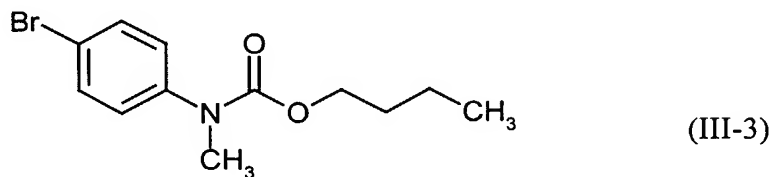


10 Unter Argonatmosphäre legt man 1.85 ml n-Propanol in 10 ml Toluol vor. Man gibt bei Raumtemperatur 4-Bromphenylisocyanat (3.26 g, 16.46 mmol) portionsweise zu und rührt für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur nach. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1, v/v) aufgereinigt.

15 Man erhält 4.13 g (95% d. Th.) an n-Propyl-4-bromphenylcarbammat.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.12 (Reinheit: 98 %)

20 Beispiel (III-3)



25 Unter Argonatmosphäre legt man N-(4-Bromphenyl)-N-methylamin (1.50 g, 8.06 mmol) in 15 ml Dichlormethan vor, gibt anschließend N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamid (1.97 g, 9.67 mmol) zu und rührt bei Raumtemperatur 1 Stunde nach. Danach wird auf 0°C abgekühlt und Chlorameisensäurebutylester (1.23 ml,

9.67 mmol) zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 16 Stunden bei dieser Temperatur. Man kühlt erneut auf 0°C, quencht mit Kaliumdihydrogenphosphat/Dinatriumhydrogenphosphat-Puffer pH 7, extrahiert mit Dichlormethan, trennt die organische Phase ab, wäscht mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und engt unter verminder-

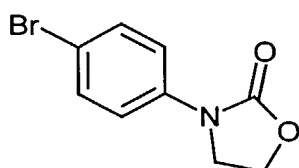
5 tem Druck ein.

Man erhält 1.13 g (98% d. Th.) an n-Butyl-4-bromphenyl(methyl)carbamat.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.88 (Reinheit: 96 %)

10

Beispiel (III-4)



(III-4)

15

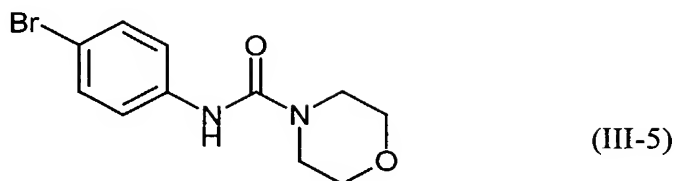
Unter Argonatmosphäre legt man 4-Bromphenylisocyanat (2.00 g, 10.10 mmol) in 15 ml Dimethylsulfoxid vor und gibt anschließend Dioxolan-2-on (0.89 g, 10.10 mmol) und Caesiumfluorid (0.15 g, 1.01 mmol) zu, worauf sich ein weißer Niederschlag bildet. Unter Argon wird 2 Stunden bei 140°C gerührt. Man kühlt ab,

20 gießt das Reaktionsgemisch auf Eiswasser, saugt den entstehenden Niederschlag ab, trocknet und kristallisiert aus Isopropanol um.

Man erhält 1.55 g (61% d. Th.) an 3-(4-Bromphenyl)-1,3-oxazolidin-2-on.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 2.02 (Reinheit: 96 %)

25

Beispiel (III-5)

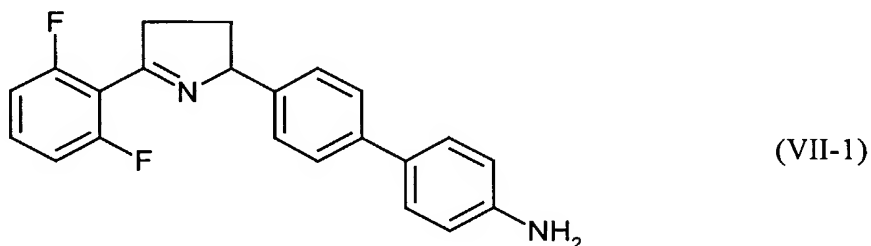
5 Unter Argonatmosphäre legt man 1.96 ml Morpholin in 15 ml Dioxan vor. Man gibt bei Raumtemperatur 4-Bromphenylisocyanat (2.97 g, 15.00 mmol) portionsweise zu und rührt für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur nach. Anschließend saugt man ab und isoliert das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1, v/v).

10

Man erhält 3.13 g (66% d. Th.) an N-(4-Bromphenyl)-4-morpholinocarboxamid.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 1.75 (Reinheit: 91 %)

15

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (VII)Beispiel (VII-1)

20

Methyl-4'-[5-(2,6-difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-yl-carbamate (Beispiel 1) (0.23 g, 0.53 mmol) werden in 2 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid (0.03 g, 0.53 mmol) rührt man 16 Stunden unter Rück-

fluss. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1, v/v) aufgereinigt.

Man erhält 0.13 g (69% d. Th.) an 4'-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-1,1'-biphenyl-4-amin.

HPLC: Log P (pH 2.3) = 1.25 (Reinheit: 97 %)

10

Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

15

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1% wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril. Entsprechende Messergebnisse sind in den Tabellen mit „a“ markiert.

20

Die Bestimmung erfolgt im neutralen Bereich bei pH 7.5 mit 0,01-molare wässriger Phosphatpuffer-Lösung und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril. Entsprechende Messergebnisse sind in den Tabellen mit „b“ markiert.

25

Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

30

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 ***Heliothis virescens*-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

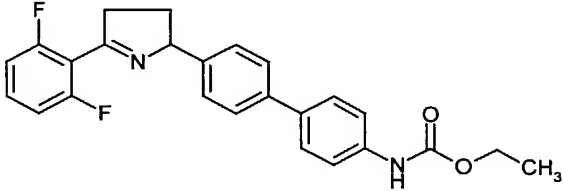
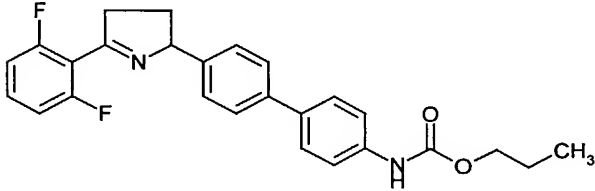
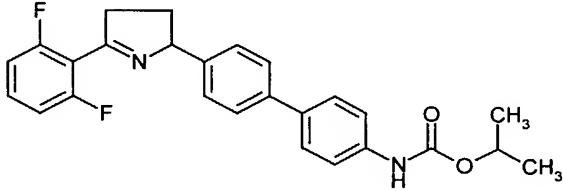
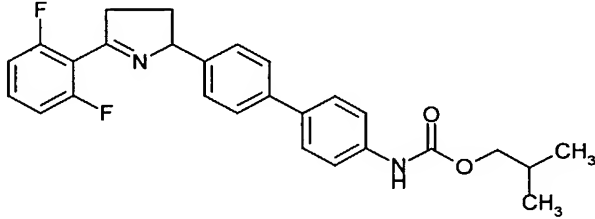
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis virescens*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigen bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen 2 und 6-8 der Herstellungsbeispiele eine gute Wirksamkeit von mindestens 95%. Die Versuchsergebnisse gehen im Detail aus der folgenden Tabelle A hervor.

Tabelle A
pflanzenschädigende Insekten
***Heliothis virescens*-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(6) 100	100
	(2) 100	100
	(7) 100	100
	(8) 100	100

Beispiel B**Phaedon-Larven-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen 1, 2, 6, 7, 16, 18-21, 24, 25, 27, 29, 32, 35, 37 der Herstellungsbeispiele eine gute Wirksamkeit von mindestens 85%. Die Versuchsergebnisse gehen im Detail aus der folgenden Tabelle B hervor.

25

Tabelle B
pflanzenschädigende Insekten
Phaedon-Larven-Test

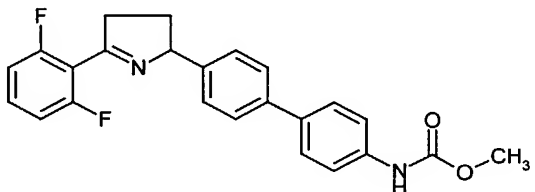
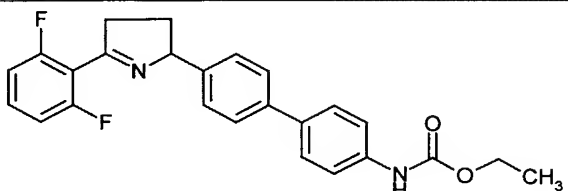
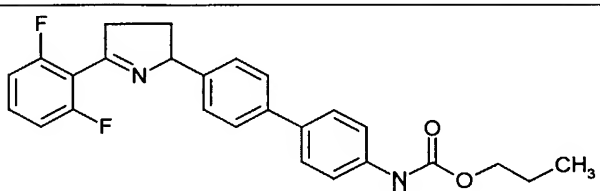
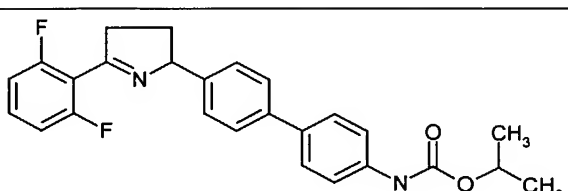
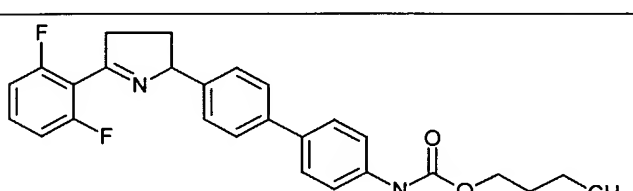
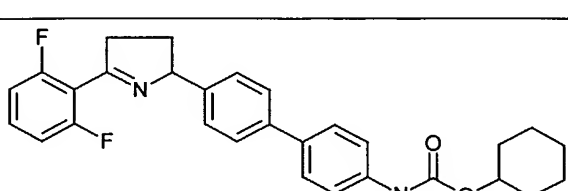
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzen- tration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(1)	100
	(6)	100
	(2)	100
	(7)	100
	(9)	100
	(10)	100

Tabelle B
pflanzenschädigende Insekten
Phaedon-Larven-Test

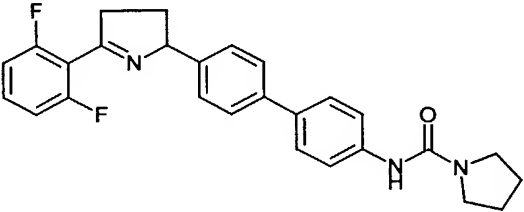
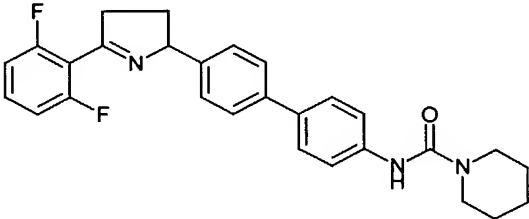
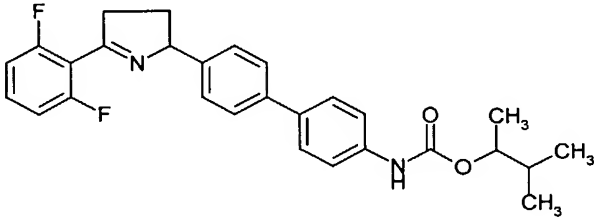
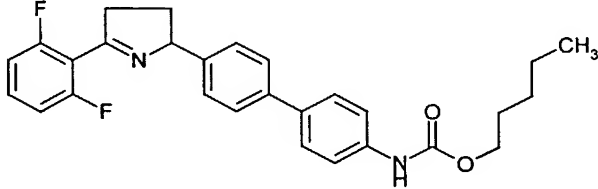
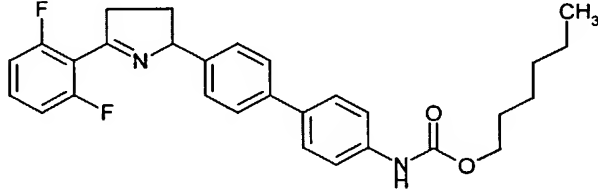
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(11) 100	100
	(12) 100	100
	(16) 100	100
	(18) 100	100
	(19) 100	100

Tabelle B
pflanzenschädigende Insekten
Phaedon-Larven-Test

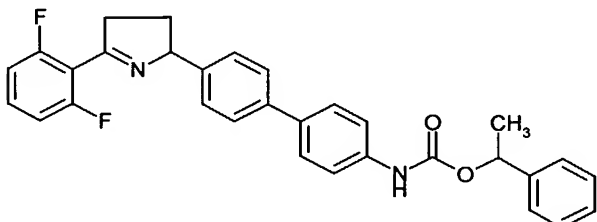
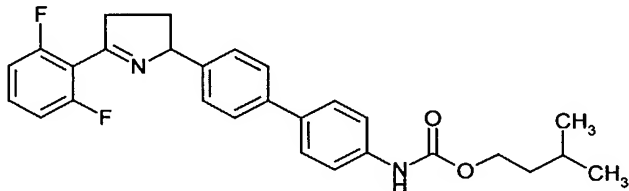
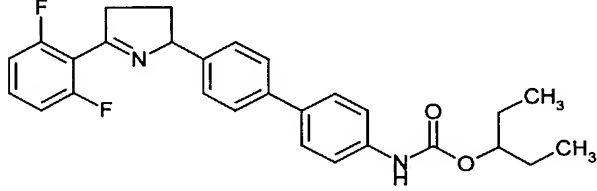
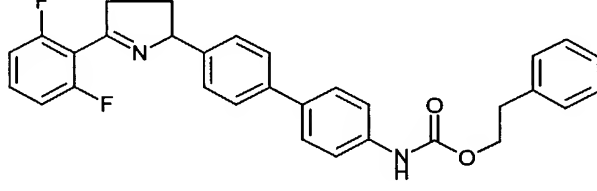
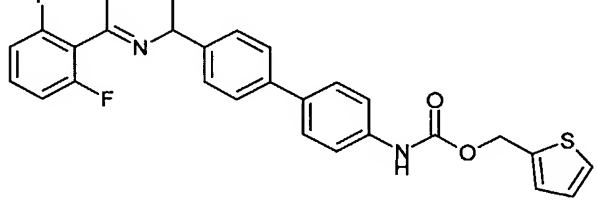
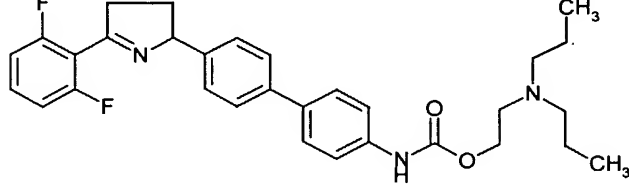
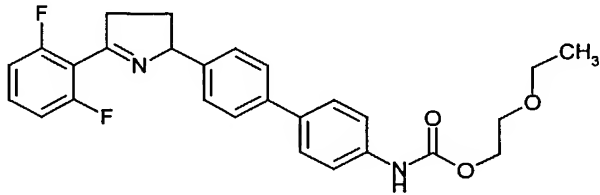
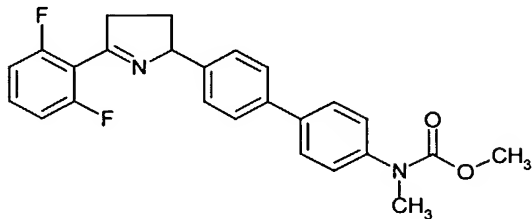
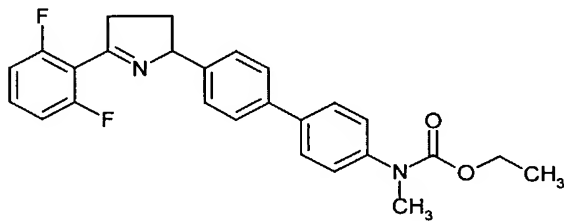
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzen- tration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
 (20)	100	100
 (21)	100	100
 (24)	100	100
 (25)	100	100
 (27)	100	100
 (29)	100	100

Tabelle B
pflanzenschädigende Insekten
Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
 (32)	100	100
 (35)	100	100
 (37)	100	90

Beispiel C**Plutella-Test, sensibler Stamm**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

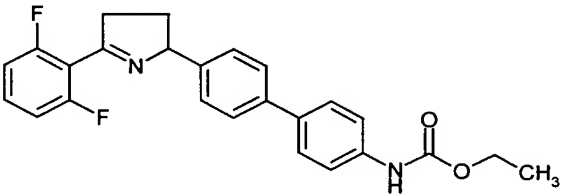
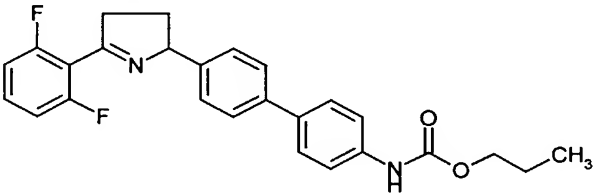
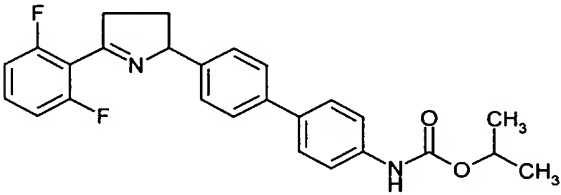
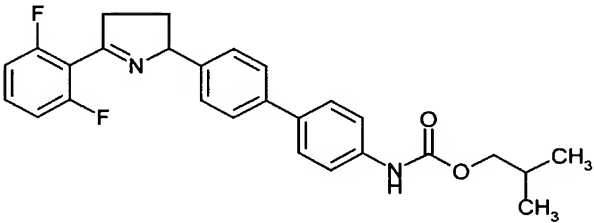
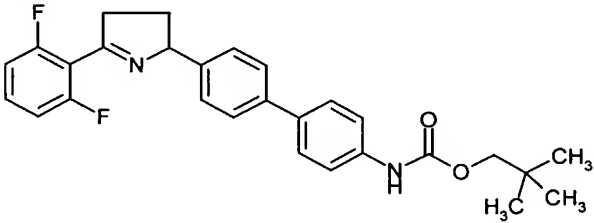
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*, sensibler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurde.

20 Bei diesem Test zeigen bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen 2, 6-8 und 23 der Herstellungsbeispiele eine gute Wirksamkeit von mindestens 95%. Die Versuchsergebnisse gehen im Detail aus der folgenden Tabelle C hervor.

Tabelle C
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test, sensibler Stamm

Wirkstoffe		Wirkstoffkonzen- tration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(6)	100	100
	(2)	100	100
	(7)	100	100
	(8)	100	100
	(23)	100	100

Beispiel D**Plutella-Test, resistenter Stamm**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

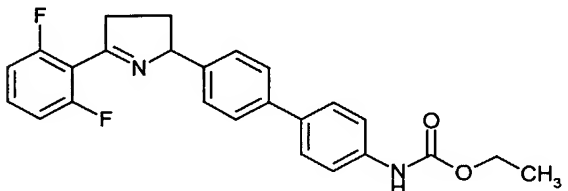
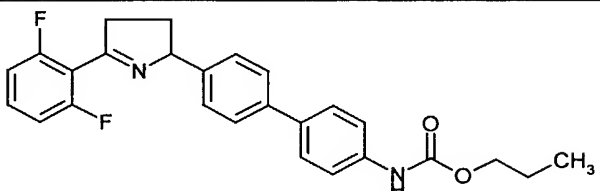
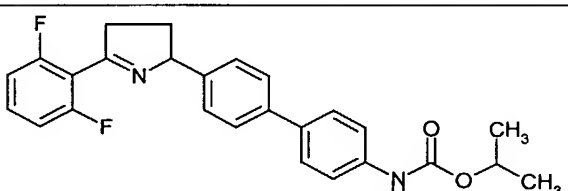
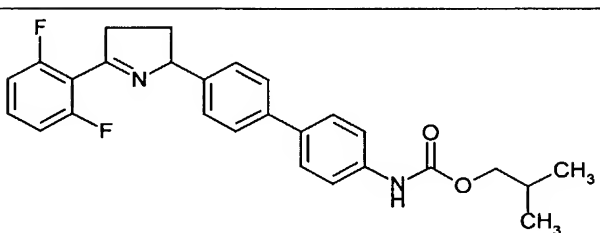
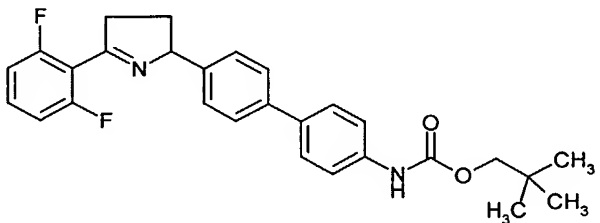
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*, resistenter Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurde.

20 Bei diesem Test zeigen bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen 2, 6-8 und 23 der Herstellungsbeispiele eine gute Wirksamkeit von mindestens 95%. Die Versuchsergebnisse gehen im Detail aus der folgenden Tabelle D hervor.

Tabelle D
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test, resistenter Stamm

Wirkstoffe		Wirkstoffkonzen- tration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(6)	100	100
	(2)	100	100
	(7)	100	100
	(8)	100	100
	(23)	100	100

Beispiel E**Spodoptera exigua-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

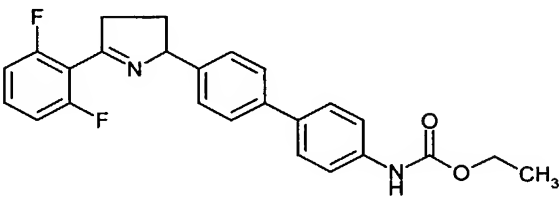
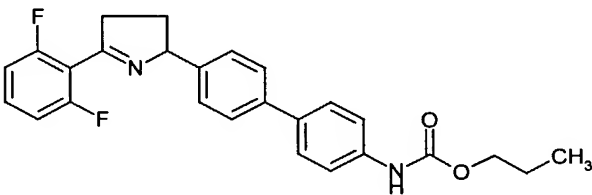
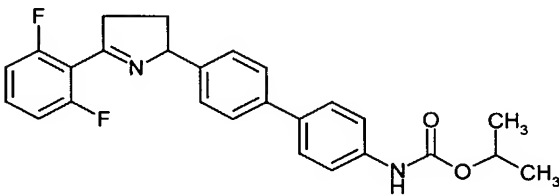
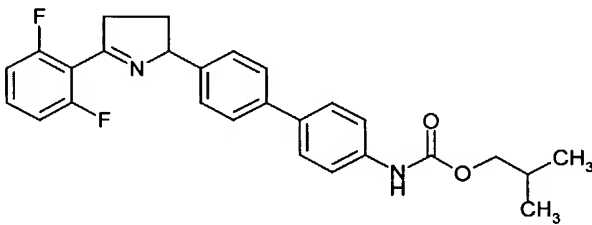
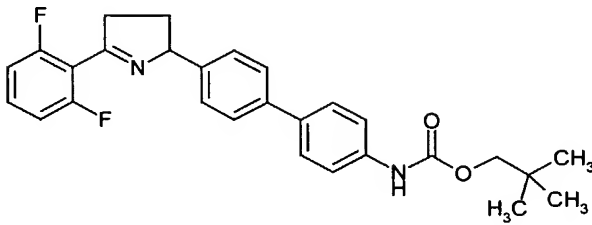
15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigen bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen 2, 6-8 und 23 der Herstellungsbeispiele eine gute Wirksamkeit von mindestens 95%. Die Versuchsergebnisse gehen im Detail aus der folgenden Tabelle E hervor.

25

Tabelle E
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera exigua-Test

Wirkstoffe		Wirkstoffkonzen- tration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(6)	100	100
	(2)	100	100
	(7)	100	100
	(8)	100	100
	(23)	100	100

Beispiel F**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigen bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen 1, 2, 4-7, 9, 10, 12, 14, 17, 18, 20-23, 25-28, 30, 31, 33, 34 und 37 der Herstellungsbeispiele eine gute Wirksamkeit von mindestens 95%. Die Versuchsergebnisse gehen im Detail aus der folgenden Tabelle F hervor.

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

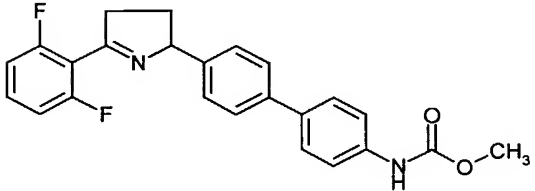
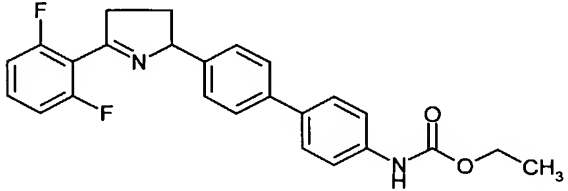
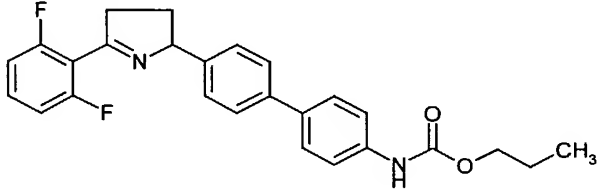
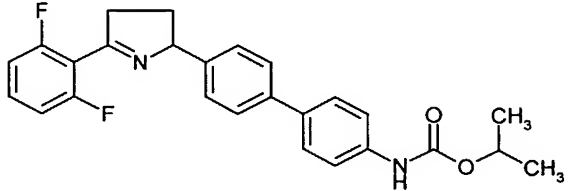
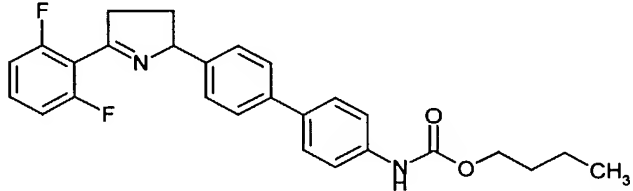
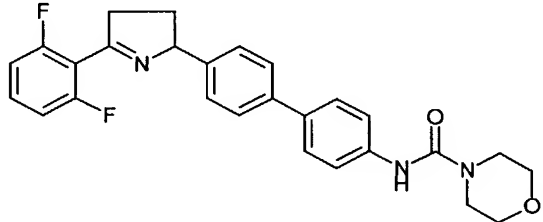
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
 <chem>COC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(1) 100	100
 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(6) 100	100
 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(2) 100	100
 <chem>CC(C)OC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(7) 100	100
 <chem>CCCCOC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(9) 100	100
 <chem>C1CCN(C1)C(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(5) 100	100

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

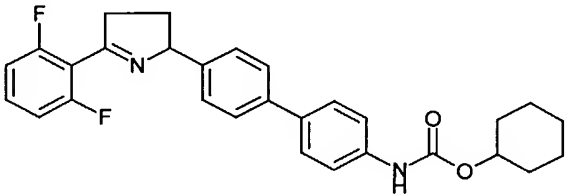
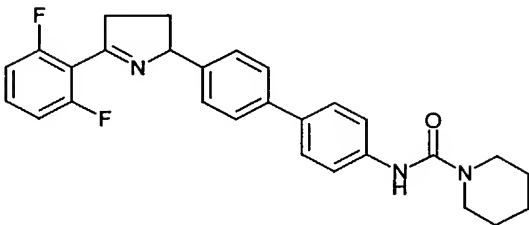
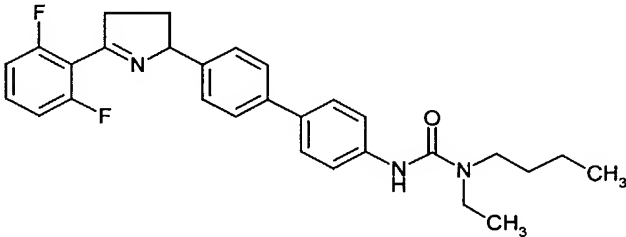
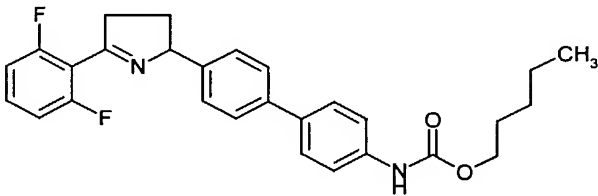
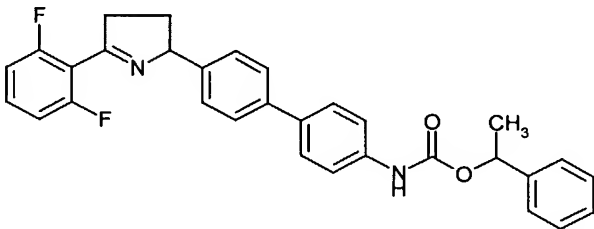
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(10) 100	100
	(12) 100	100
	(14) 100	100
	(18) 100	100
	(20) 100	100

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

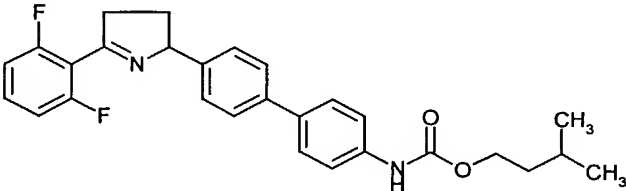
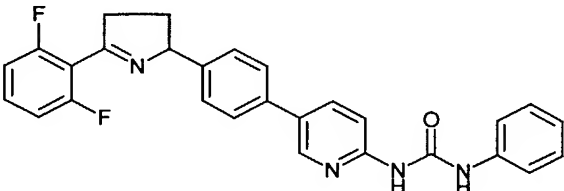
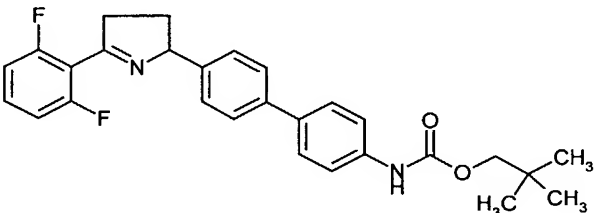
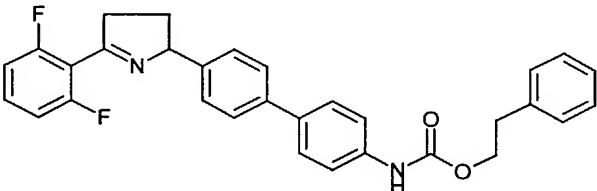
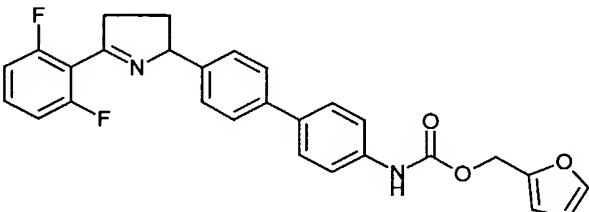
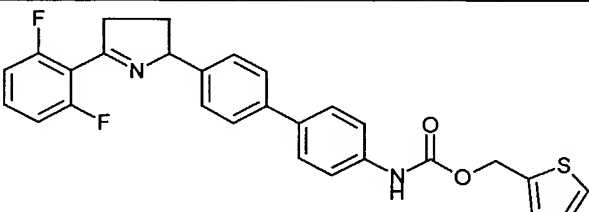
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
 <p>(21)</p>	100	100
 <p>(22)</p>	100	100
 <p>(23)</p>	100	100
 <p>(25)</p>	100	100
 <p>(26)</p>	100	100
 <p>(27)</p>	100	100

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

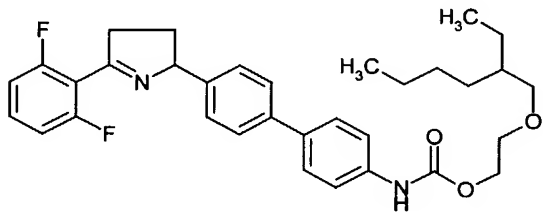
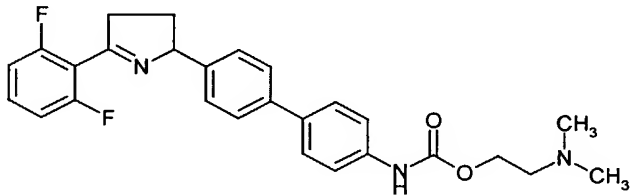
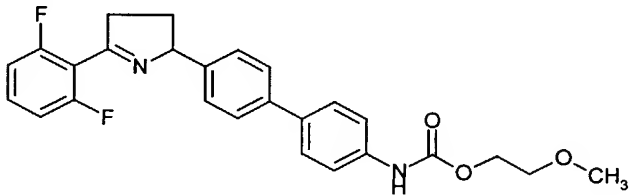
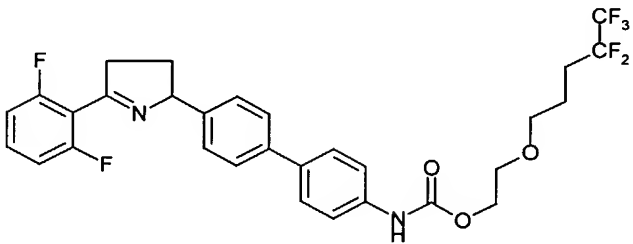
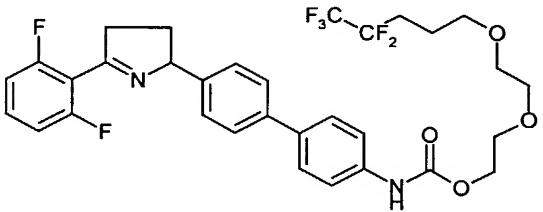
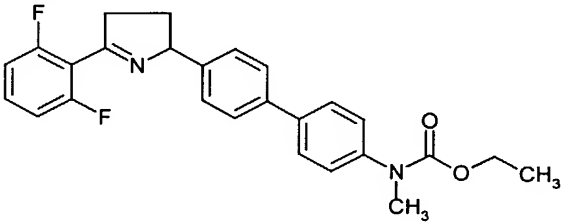
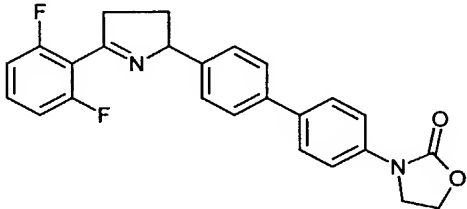
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(28) 100	100
	(30) 100	100
	(31) 100	100
	(33) 100	100
	(34) 100	100
	(37) 100	100

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(4) 100	100

Beispiel G**Tetranychus-Test** (OP-resistent/Tauchbehandlung)

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen 1, 2, 4, 6, 7, 17, 19, 22-24, 26-30 und 32-35 der Herstellungsbeispiele eine gute Wirksamkeit von mindestens 85%. Die Versuchsergebnisse gehen im Detail aus der folgenden Tabelle G hervor.

25

Tabelle G
pflanzenschädigende Insekten
Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

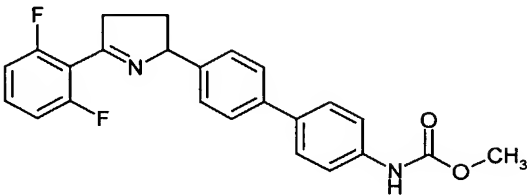
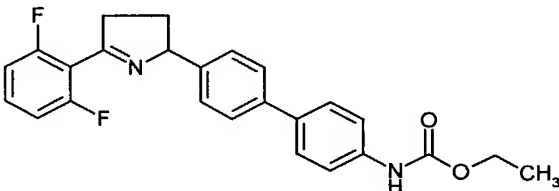
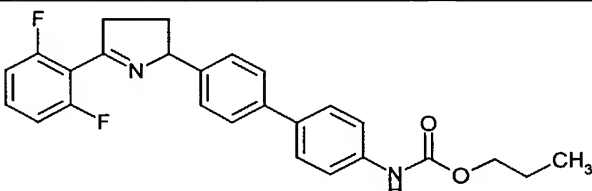
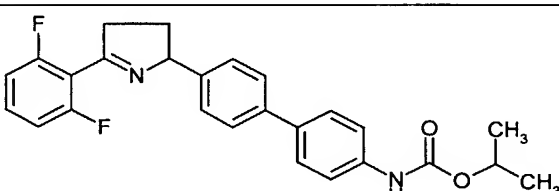
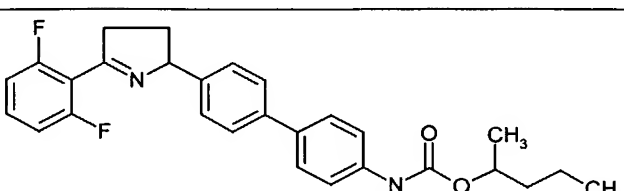
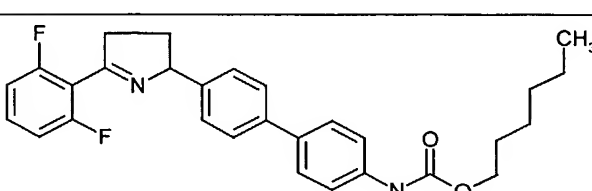
Wirkstoffe		Wirkstoffkonzen- tration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(1)	100	98
	(6)	100	98
	(2)	100	98
	(7)	100	98
	(17)	100	90
	(19)	100	90

Tabelle G
pflanzenschädigende Insekten
Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

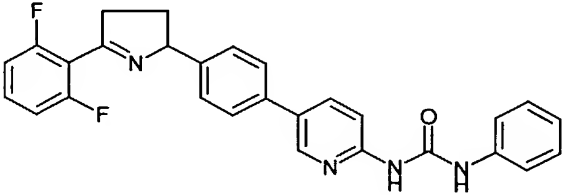
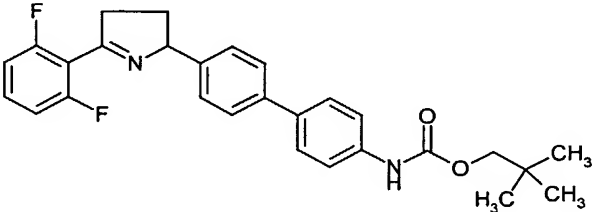
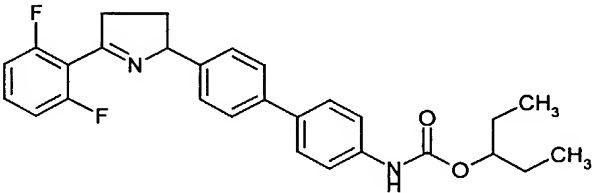
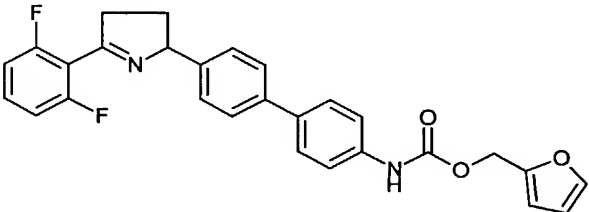
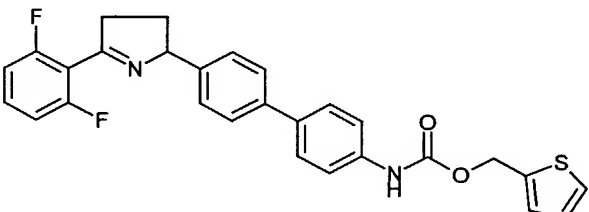
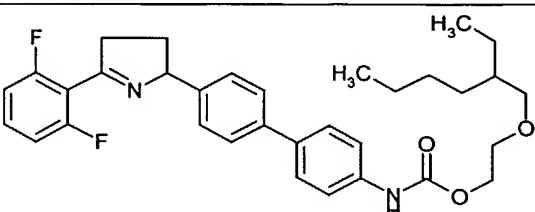
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
 (22)	100	90
 (23)	100	95
 (24)	100	95
 (26)	100	98
 (27)	100	98
 (28)	100	95

Tabelle G
pflanzenschädigende Insekten
Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

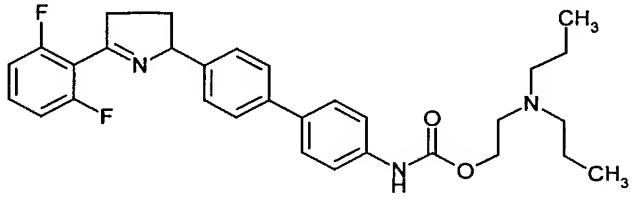
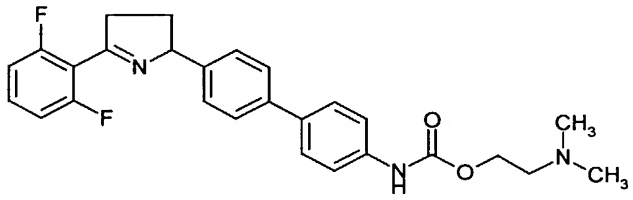
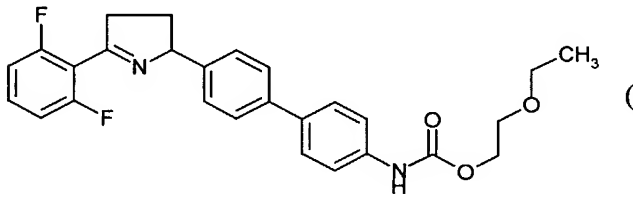
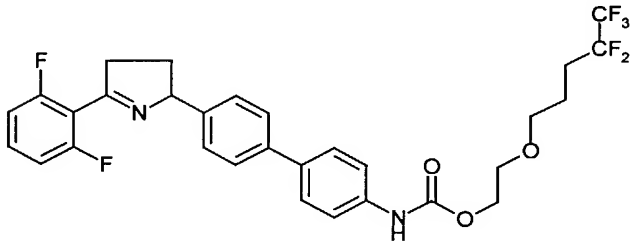
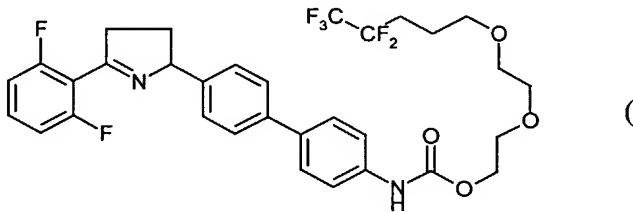
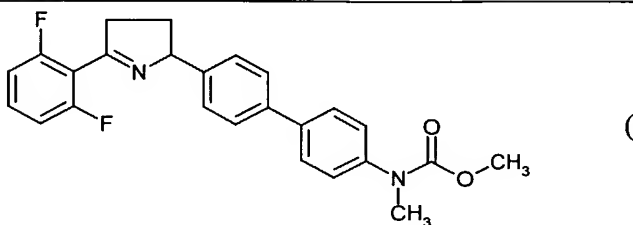
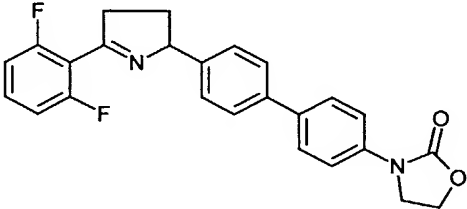
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
 (29)	100	98
 (30)	100	95
 (32)	100	98
 (33)	100	100
 (34)	100	90
 (35)	100	98

Tabelle G
pflanzenschädigende Insekten
Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
	(4) 100	90

Beispiel H**Diabrotica balteata – Test (Larven im Boden)**

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

20

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20% Wirkung).

25

Beispiel J**Heliothis virescens - Test (Behandlung transgener Pflanzen)**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Sojatriebe (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Beispiel K**Test mit *Boophilus microplus* resistant/SP-resistenter Parkhurst-Stamm**

- 5 Testtiere: adulte gesogene Weibchen
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

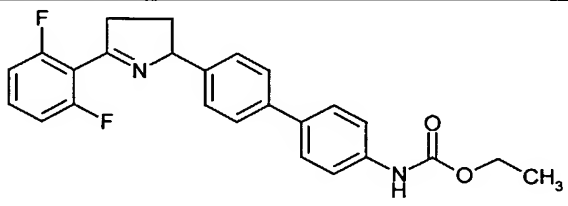
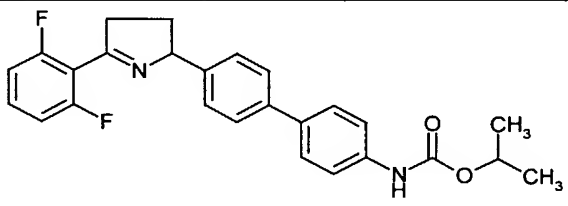
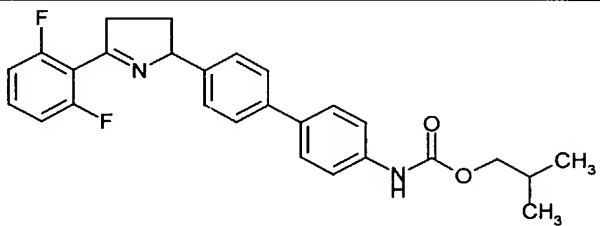
20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Geringere
Konzentrationen werden durch Verdünnen in demselben Lösungsmittel hergestellt.

10

Der Test wird in 5-fach-Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere werden in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkungskontrolle erfolgt nach 7 Tagen auf Ablage fertiler Eier. Eier, deren Fertilität nicht äußerlich sichtbar ist, werden in Glasröhrchen bis
15 zum Larvenschlupf im Klimaschrank aufbewahrt. Eine Wirkung von 100 % bedeutet, dass keine Zecke fertile Eier gelegt hat.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele sehr gute Wirksamkeit:

Tabelle K
Test mit *Boophilus microplus* resistant/SP-resistenter Parkhurst-Stamm

Wirkstoffe	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{Tier}$	Wirkung/ Abtötung in %
 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(6) 100/20	20/20
 <chem>CC(C)OC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(7) 100/20	40/0
 <chem>CC(C)CCOC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=CN(C3)c4cc(F)c(F)cc4</chem>	(8) 100/20/4	80/40/0

Beispiel L**Test mit Fliegen (*Musca domestica*)**

5 Testtiere: adulte *Musca domestica*, Stamm Reichswald (OP, SP,
 Carbamat-resistent)

 Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

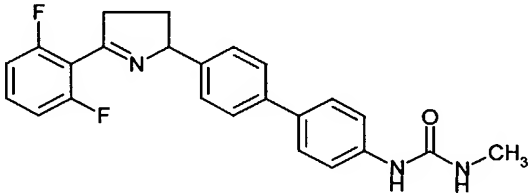
 20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Geringere
10 Konzentrationen werden durch Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt.

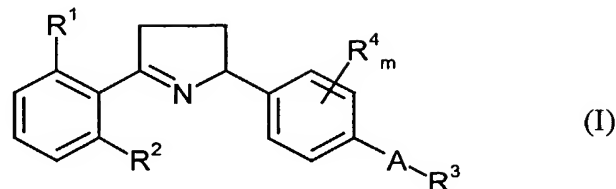
 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierschalen (Ø 9.5 cm) pipet-
 tiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der
 Filterscheiben werden 25 Testtiere in die Petrischalen überführt und abgedeckt.

15 Nach 1, 3, 5, 24 und 48 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung
 ermittelt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Fliegen abgetötet wurden, 0 % bedeutet,
 dass keine Fliege abgetötet wurde.

20 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele sehr
 gute Wirksamkeit:

Tabelle L
Test mit Fliegen (*Musca domestica*)

Wirkstoff	Konzentration in ppm	Wirkung/ Abtötung in %
 <chem>CNC(=O)Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C3=NC(C4=CC=C(C=C4)C5=CC(=CC=C5)F5)C=C5</chem>	(13) 100/20	30/0

Patentansprüche1. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I)

in welcher

R^1 für Halogen oder Methyl steht,

R^2 für Wasserstoff oder Halogen steht,

R^3 für $-N(R^6)-C(=Y)-X-R^7$ steht,

und

a) A für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch R^5 substituiertes Arylen oder 5-gliedriges Heteroarylen mit 1 bis 3 Heteroatomen, welches 0 bis 3 Stickstoffatome, 0 bis 1 Sauerstoffatom und/oder 0 bis 1 Schwefelatom enthält, oder 6-gliedriges Heteroarylen mit 3 Stickstoffatomen oder 6-gliedriges Heteroarylen mit 1 Stickstoffatom und 1 bis 2 weiteren Heteroatomen, wovon 0 bis 2 Sauerstoffatome und/ oder 0 bis 2 Schwefelatome sein können, steht, und

Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR^8 steht,

oder

- b) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- 5 Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und
- X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder
- 10 c) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- Y für S (Schwefel) steht, und
- 15 X für O (Sauerstoff) steht,
oder
- d) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- 20 Y für O (Sauerstoff) steht, und
- 25 X für O (Sauerstoff) steht,
und
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio stehen,
- 30 m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

R⁶ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkoxy, Alkylthio, Alkoxyalkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio und/oder Halogenalkoxyalkoxy substituiertes Alkyl oder Alkenyl;

für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylcarbonyl und/oder Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, 5- bis 10-gliedriges Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl stehen,

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Alkyl substituiertes Alkyl stehen, oder

R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls eine weitere Heteroatom-gruppierung aus der Reihe -O-, -S- oder -NR⁹- enthalten kann und der gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und/oder Halogenalkylthio substituiert sein kann, und

R⁹ für Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl steht.

2. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Fluor, Chlor, Brom oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

R³ für -N(R⁶)-C(=Y)-X-R⁷ steht,

5 und

10 a) A für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Arylen (insbesondere Phenylen) oder 5-gliedriges Heteroarylen mit 1 bis 3 Heteroatomen, welches 0 bis 3 Stickstoffatome, 0 bis 1 Sauerstoffatom und/oder 0 bis 1 Schwefelatom enthält (insbesondere aus der Reihe Pyrrolylen, Furylen, Thienylen, Pyrazylen, Imidazylen, Triazylen, Thiazylen oder Oxazylen), oder 6-gliedriges Heteroarylen mit 3 Stickstoffatomen (insbesondere Triazinylen) oder 6-gliedriges Heteroarylen mit 1 Stickstoffatom und 1 bis 2 weiteren Heteroatomen, wovon 0 bis 2 Sauerstoffatome und/oder 0 bis 2 Schwefelatome sein können (insbesondere aus der Reihe Oxazinylen oder Thiazinylen), steht, und

20 Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder

25 b) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und

Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

30 X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

oder

- c) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- 5 Y für S (Schwefel) steht, und
- X für O (Sauerstoff) steht,
oder
- 10 d) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- Y für O (Sauerstoff) steht, und
- 15 X für O (Sauerstoff) steht,
und
- 20 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkylthio stehen,
- m für 0, 1, 2 oder 3 steht,
- 25 R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
- 30 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₁₀-

Halogenalkylthio und/oder C₁-C₁₀-Halogenalkoxy-C₁-C₁₀-alkoxy substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder C₂-C₂₀-Alkenyl;

5 für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylcarbonyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy carbonyl substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₄-alkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, 5- bis 10-gliedriges Heterocyclyl oder Heterocyclyl-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 4 Hetero-
10 atomen, welche 0 bis 4 Stickstoffatome, 0 bis 2 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder 0 bis 2 nicht benachbarte Schwefelatome enthalten (insbesondere Tetrazolyl, Furyl, Furfuryl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Thenyl, Benzothienyl, Thiolanyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiazolidinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Triazinyl, Triazolyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl) stehen,
15

20

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₄-Alkylen stehen, oder

25 R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Heterocyclen stehen, der gegebenenfalls eine weitere Heteroatomgruppierung aus der Reihe -O-, -S- oder -NR⁹- enthalten kann und der gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₆-Halogenalkylthio substituiert sein kann, und
30

R⁹ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl steht.

3. Δ¹-Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

5 R¹ für Fluor, Chlor oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

10 R³ für -N(R⁶)-C(=Y)-X-R⁷ steht,

und

15 a) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Phenylen, Pyrrolylen, Furylen, Thienylen, Pyrazylen, Imidazylen, Triazylen, Thiazylen oder Oxazylen steht, und

Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

20 X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder

b) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und

25 Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder

30

- c) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- 5 Y für S (Schwefel) steht, und
- X für O (Sauerstoff) steht,
oder
- 10 d) A für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch R⁵ substituiertes Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen steht, und
- Y für O (Sauerstoff) steht, und
- 15 X für O (Sauerstoff) steht,
und
- 20 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- m für 0, 1 oder 2 steht,
- 25 R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
- 30 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkyl-

thio, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkylthio und/oder C₁-C₁₀-Halogenalkoxy-C₁-C₆-alkoxy mit jeweils 1 bis 21 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl oder C₂-C₁₆-Alkenyl;

5

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylcarbonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl substituiertes C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Tetrazolyl, Furyl, Furfuryl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Thenyl, Benzothienyl, Thiolanyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiazolidinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Triazinyl, Triazolyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl stehen,

10

15

20

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₃-Alkylen stehen, oder

25

R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls eine weitere Heteroatomgruppierung aus der Reihe -O-, -S- oder -NR⁹- enthalten kann (insbesondere aus der Reihe Piperidino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino, Pyrrolidino, Oxazolidino, Thiazolidino, 4H-1-Oxazinyl, 4H-1-Thiazinyl) und der gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-

30

C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein kann, und

R⁹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl steht.

5

4. Δ¹-Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Fluor oder Chlor steht,

10

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

R³ für -N(R⁶)-C(=Y)-X-R⁷ steht,

und

15

a) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 1,2-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,5-Pyrrolylen, 2,5-Furylen, 2,4-Furylen, 2,5-Thienylen, 2,4-Thienylen, 2,5-Thiazylen, 2,4-Thiazylen, 2,5-Oxazylen oder 2,4-Oxazylen steht, und

20

Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

oder

25

b) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrimidinylen, 2,5-Pyrazinylen oder 3,6-Pyridazinylen steht, und

Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

30

X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

oder

5 c) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrimidinylen, 2,5-Pyrazinylen oder 3,6-Pyridazinylen steht, und

Y für S (Schwefel) steht, und

X für O (Sauerstoff) steht,

10 oder

d) A für jeweils gegebenenfalls einfach durch R⁵ substituiertes 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrimidinylen, 2,5-Pyrazinylen oder 3,6-Pyridazinylen steht, und

Y für O (Sauerstoff) steht, und

X für O (Sauerstoff) steht,

und

20

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxy, Trifluorethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluorethylthio stehen,

25

m für 0 oder 1 steht,

30

R⁶ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl steht,

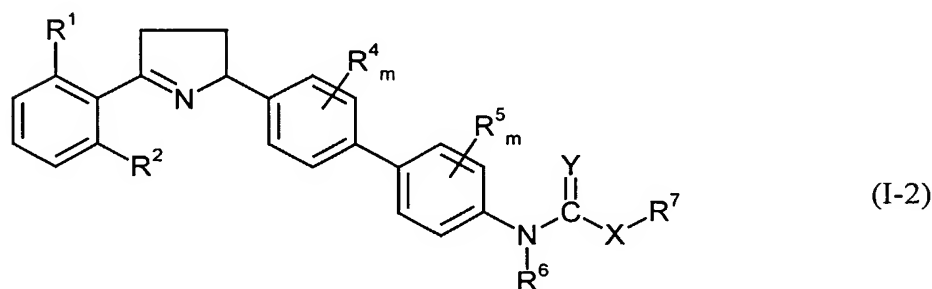
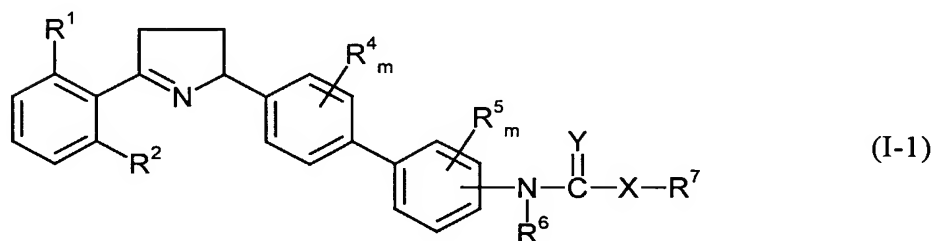
5 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 21 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₈-Halogenalkoxy-C₁-C₆-alkoxy mit 1 bis 17 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl oder C₂-C₁₀-Alkenyl (insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, die isomeren Pentyle, die isomeren Hexyle);

15 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylcarbonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopentylethyl, Cyclohexylethyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Tetrazolyl, Furyl, Furfuryl, Benzofuryl, 20 Tetrahydrofuryl, Thienyl, Thenyl, Benzothienyl, Thiolanyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiazolidinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Triazinyl, Triazolyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl stehen,

25 R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl substituiertes Methylen oder Ethylen stehen, oder

- 5 R^7 und R^8 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie
 gebunden sind, für einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus aus der
 Reihe Piperidino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino, Pyrroli-
 dino, Oxazolidino, Thiazolidino, 4H-1-Oxaziny, 4H-1-Thiaziny
 10 stehen, der gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschie-
 den durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-
 Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-
 Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, Methylthio, Ethyl-
 thio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio,
 15 t-Butylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Halo-
 genalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen
 substituiert sein kann, wobei der Rest Piperazino am zweiten Stick-
 stoffatom durch R^9 substituiert ist, und
 20 R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-
 Butyl, t-Butyl, Vinyl oder Allyl steht.

5. Δ^1 -Pyrroline der Formeln (I-1) und (I-2)



in welchen jeweils

a) Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

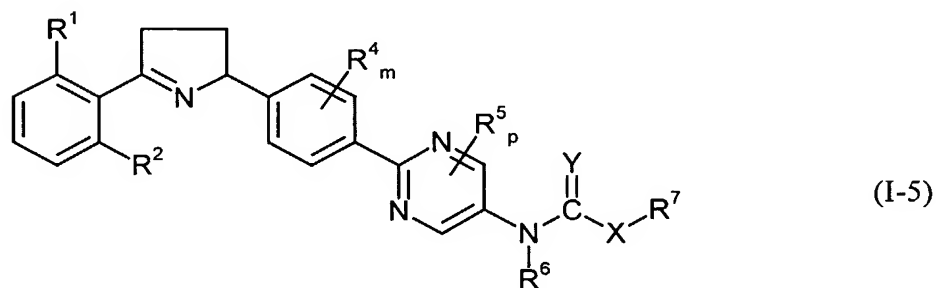
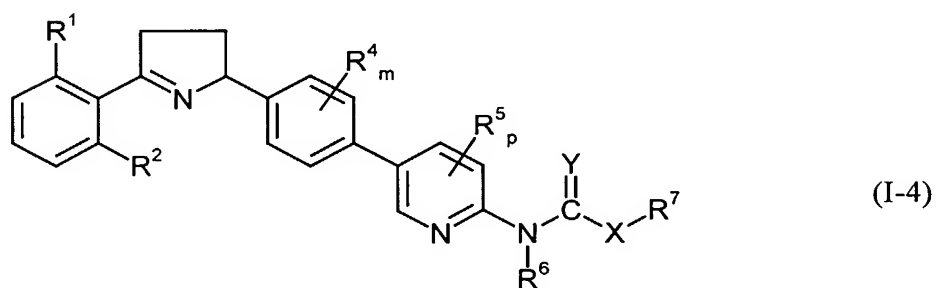
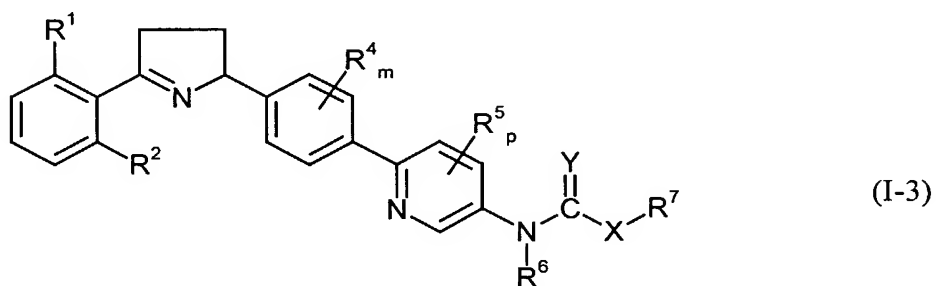
X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸ steht,

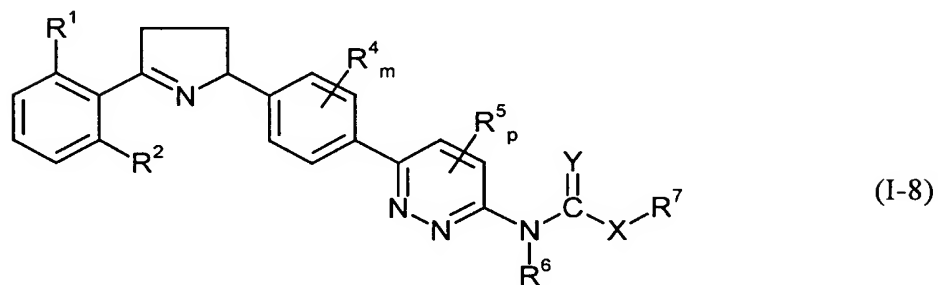
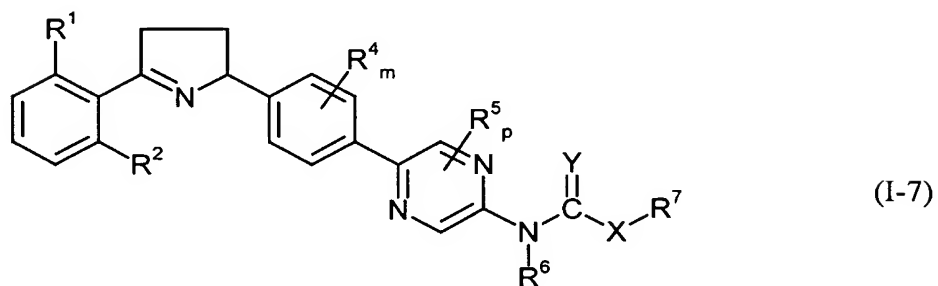
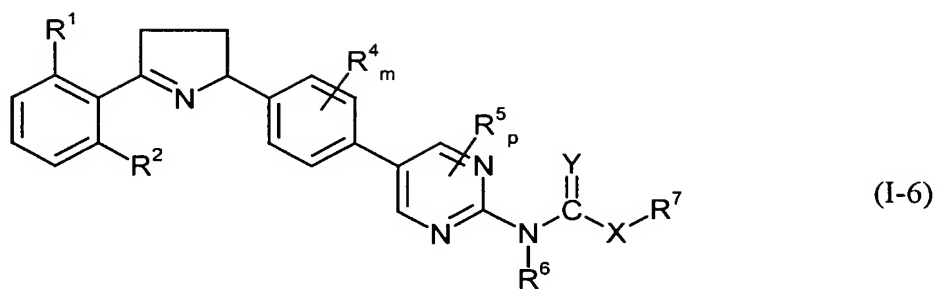
5

und R¹, R², R⁴, R⁵, m, R⁶, R⁷, R⁸ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

6. Δ^1 -Pyrroline der Formeln (I-3) bis (I-8)

10





in welchen jeweils

5

p für 0, 1 oder 2 steht,

b) Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht, und

10

X für S (Schwefel) oder NR⁸ steht,
oder

c) Y für S (Schwefel) steht, und

15

X für O (Sauerstoff) steht,
oder

d) Y für O (Sauerstoff) steht, und

X für O (Sauerstoff) steht,

5 und R¹, R², R⁴, R⁵, m, R⁶, R⁷ und R⁸ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

7. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher A für Phenylen, bevorzugt 1,4-Phenylen steht.

10

8. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher A für Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen oder Pyridazinylen, bevorzugt 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrimidinylen, 2,5-Pyrazinylen oder 3,6-Pyridazinylen steht.

15 9. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher Y für O (Sauerstoff) steht.

10. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher X für O (Sauerstoff) oder NR⁸, bevorzugt für O (Sauerstoff) steht.

20

11. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher Y und X jeweils für O (Sauerstoff) stehen.

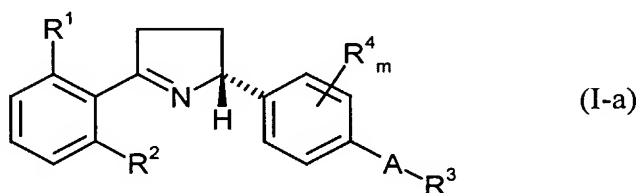
12. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher Y für O (Sauerstoff) und X für NR⁸ stehen.

25

13. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher A für Phenylen, bevorzugt 1,4-Phenylen, Y für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel), bevorzugt O (Sauerstoff) und X für O (Sauerstoff), S (Schwefel) oder NR⁸, bevorzugt für O (Sauerstoff) oder NR⁸, besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), stehen.

30

14. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^1 und R^2 jeweils für Fluor stehen.
15. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^1 für Methyl und R^2 für Wasserstoff stehen.
16. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^1 für Chlor und R^2 für Wasserstoff stehen.
17. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^1 für Chlor und R^2 für Fluor stehen.
18. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^6 für Wasserstoff steht.
19. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I-a) mit (R)-Konfiguration in 5-Position des Pyrrolin-Ringes.

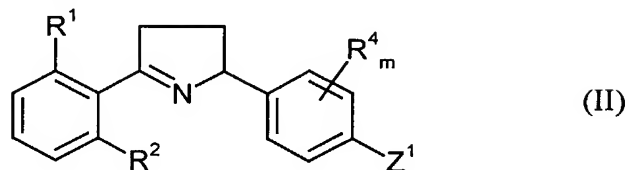


in welcher

R^1 , R^2 , A, R^3 , R^4 und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

20. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

A) Δ^1 -Pyrroline der Formel (II)

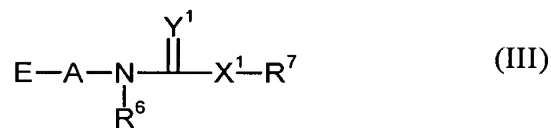


in welcher

5 R^1 , R^2 , R^4 und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
und

Z^1 für Chlor, Brom, Iod, $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ oder $-\text{OSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ steht,

10 mit (Hetero)cyclen der Formel (III)



in welcher

15 A , R^6 und R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

Y^1 für O (Sauerstoff) steht,

X^1 für O (Sauerstoff) oder NR^8 steht,

20

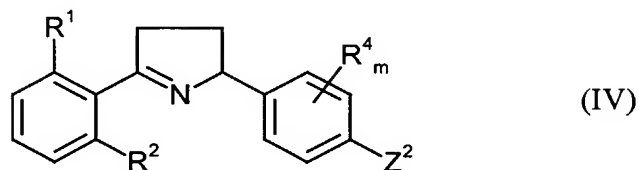
E für Chlor, Brom, Iod, $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ oder $-\text{OSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ steht,

25

in Gegenwart eines Katalysators, in Gegenwart eines Diboronsäure-
esters und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels in einer Tan-
dem-Reaktion umsetzt,

oder

B) Δ^1 -Pyrroline der Formel (IV)



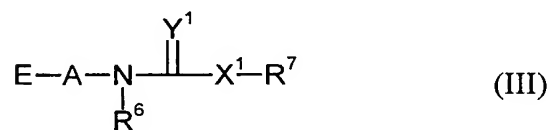
in welcher

R^1 , R^2 , R^4 und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

und

Z^2 für $-B(OH)_2$, (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-2-yl, (5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl, (4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan)-2-yl oder 1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl steht,

mit (Hetero)cyclen der Formel (III)



in welcher

A , R^6 und R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

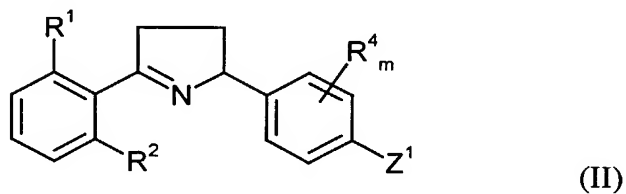
E , Y^1 und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

5

C) Δ^1 -Pyrroline der Formel (II)



in welcher

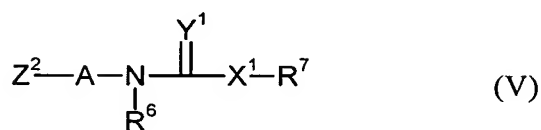
10

R^1 , R^2 , R^4 und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat,

mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

15



in welcher

20

A , R^6 und R^7 die und die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

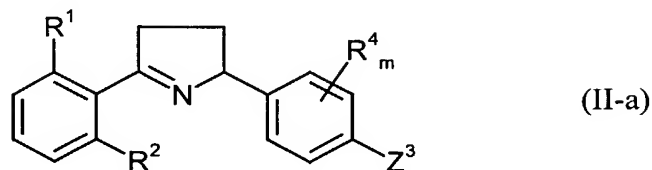
Z^2 , Y^1 und X^1 die und die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

D) Δ^1 -Pyrroline der Formel (II-a)



5

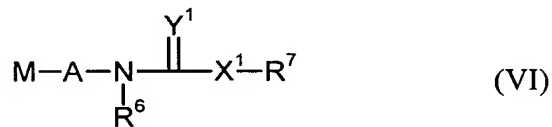
in welcher

R^1 , R^2 , R^4 und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

Z^3 für Brom oder Iod steht,

10

mit metallorganischen Verbindungen der Formel (VI)



in welcher

15

A , R^6 und R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

Y^1 und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

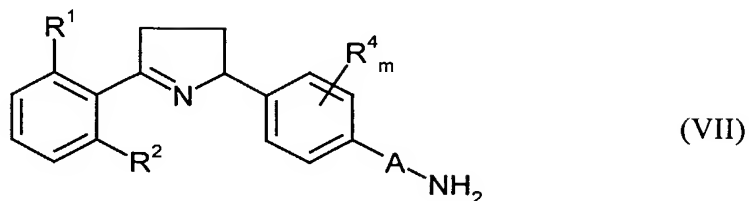
M für $ZnCl$, $Sn(Me)_3$ oder $Sn(n-Bu)_3$ steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

25

oder

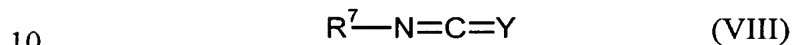
E) Δ^1 -Pyrroline der Formel (VII)



in welcher

5 R^1 , R^2 , A, R^4 und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

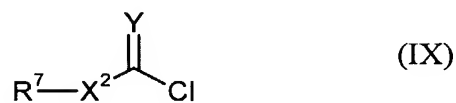
entweder mit einem Iso(thio)cyanat der Formel (VIII)



in welcher

Y und R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben

15 oder mit einem (Thio)carbonat der Formel (IX)



in welcher

20 Y und R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^2 für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

25 jeweils gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

21. Schädlingbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 5 22. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
23. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
- 10
24. Verfahren zur Herstellung von Schädlingbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/36 C07D207/20 C07D413/10 C07D409/12 C07D405/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 22438 A (ERDELEN CHRISTOPH ;KLEEFELD GERD (DE); BAYER AG (DE); MENCKE NORBE) 28 May 1998 (1998-05-28) cited in the application the whole document ---	1-24
A	CH 490 012 A (CIBA GEIGY) 15 May 1970 (1970-05-15) the whole document ---	1
P, X	WO 02 46151 A (ERDELEN CHRISTOPH ;HANSEN OLAF (DE); BAYER AG (DE); SEITZ THOMAS ()) 13 June 2002 (2002-06-13) the whole document ---	1-24
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2002

Date of mailing of the international search report

03/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Daacke, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09866

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	<p>WO 02 064588 A (ERDELEN CHRISTOPH ;HANSEN OLAF (DE); BAYER AG (DE); SEITZ THOMAS () 22 August 2002 (2002-08-22) the whole document -----</p>	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09866

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9822438	A	28-05-1998	DE 19648011 A1	28-05-1998
			AU 737059 B2	09-08-2001
			AU 5319798 A	10-06-1998
			BR 9713520 A	21-03-2000
			CN 1244860 A	16-02-2000
			WO 9822438 A1	28-05-1998
			EP 0942901 A1	22-09-1999
			HU 0000437 A2	28-06-2000
			JP 2001506592 T	22-05-2001
			NZ 335798 A	27-10-2000
			PL 333268 A1	22-11-1999
			TR 9901601 T2	21-09-1999
			US 2002151571 A1	17-10-2002
			US 6274613 B1	14-08-2001
			US 6399771 B1	04-06-2002

CH 490012	A	15-05-1970	CH 484103 A	15-01-1970
			BE 703413 A	01-03-1968
			DE 1670457 A1	11-02-1971
			FR 1534629 A	26-07-1968
			GB 1165420 A	01-10-1969
			IL 28566 A	29-02-1972
			NL 6712042 A	04-03-1968
			US 3646026 A	29-02-1972

WO 0246151	A	13-06-2002	DE 10060412 A1	06-06-2002
			AU 2188402 A	18-06-2002
			WO 0246151 A1	13-06-2002

WO 02064588	A	22-08-2002	DE 10106457 A1	14-08-2002
			WO 02064588 A1	22-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09866

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/36 C07D207/20 C07D413/10 C07D409/12 C07D405/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 22438 A (ERDELEN CHRISTOPH ;KLEEFELD GERD (DE); BAYER AG (DE); MENCKE NORBE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-24
A	CH 490 012 A (CIBA GEIGY) 15. Mai 1970 (1970-05-15) das ganze Dokument	1
P, X	WO 02 46151 A (ERDELEN CHRISTOPH ;HANSEN OLAF (DE); BAYER AG (DE); SEITZ THOMAS ()) 13. Juni 2002 (2002-06-13) das ganze Dokument	1-24
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Daacke, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09866

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	<p>WO 02 064588 A (ERDELEN CHRISTOPH ;HANSEN OLAF (DE); BAYER AG (DE); SEITZ THOMAS () 22. August 2002 (2002-08-22) das ganze Dokument -----</p>	1-24

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☒ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Obwohl die Ansprüche 22 und 23 sich auf ein Verfahren zur Behandlung des menschlichen/tierischen Körpers beziehen, wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Verbindung/Zusammensetzung.
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9822438	A	28-05-1998	DE 19648011 A1	28-05-1998
			AU 737059 B2	09-08-2001
			AU 5319798 A	10-06-1998
			BR 9713520 A	21-03-2000
			CN 1244860 A	16-02-2000
			WO 9822438 A1	28-05-1998
			EP 0942901 A1	22-09-1999
			HU 0000437 A2	28-06-2000
			JP 2001506592 T	22-05-2001
			NZ 335798 A	27-10-2000
			PL 333268 A1	22-11-1999
			TR 9901601 T2	21-09-1999
			US 2002151571 A1	17-10-2002
			US 6274613 B1	14-08-2001
			US 6399771 B1	04-06-2002
CH 490012	A	15-05-1970	CH 484103 A	15-01-1970
			BE 703413 A	01-03-1968
			DE 1670457 A1	11-02-1971
			FR 1534629 A	26-07-1968
			GB 1165420 A	01-10-1969
			IL 28566 A	29-02-1972
			NL 6712042 A	04-03-1968
			US 3646026 A	29-02-1972
WO 0246151	A	13-06-2002	DE 10060412 A1	06-06-2002
			AU 2188402 A	18-06-2002
			WO 0246151 A1	13-06-2002
WO 02064588	A	22-08-2002	DE 10106457 A1	14-08-2002
			WO 02064588 A1	22-08-2002